

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
XXX Российской молодежной научной конференции
с международным участием, посвященной 100-летию
Уральского федерального университета

Екатеринбург, 6–9 октября 2020 года



Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2020

УДК 351
П 781

Печатается по решению
оргкомитета конференции

Редакционная коллегия:

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

Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл.
П781 XXX Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 100-
летию Урал. федерал. ун-та, Екатеринбург, 6–9 окт. 2020 г. – Екате-
ринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2020. – 492 с.
ISBN 978-5-7996-3113-0

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

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

УДК 351

ISBN 978-5-7996-3113-0

© Уральский федеральный университет, 2020

**СЕКЦИЯ ФИЗИКОХИМИИ
ПОЛИМЕРНЫХ И КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ**

СТО ЛЕТ НАУКЕ О ПОЛИМЕРАХ*Вишневков С.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В 2020 г. научная общественность мира отмечает столетие науки о полимерах. Появление новой науки обусловлено двумя причинами: 1) открытием новой материальной частицы, обладающей особыми свойствами; 2) практической значимостью. Основоположителем науки о полимерах является профессор Фрайбургского университета Г. Штаудингер (Hermann Staudinger). В 1920 г. он первым ввел понятие «макромолекула» и предложил цепную теорию строения макромолекул. В 1953 г. Г. Штаудингеру была присуждена Нобелевская премия за существенный вклад в развитие науки о полимерах.

Основателем науки о полимерах в СССР является В.А. Каргин, академик АН СССР. Герой Социалистического Труда, Лауреат Ленинской премии и трех Сталинских премий, В.А. Каргин основал в 1956 г. в МГУ первую в СССР университетскую кафедру высокомолекулярных соединений (ВМС). Вторая в СССР университетская кафедра ВМС была создана профессором А.А. Тагер в Уральском государственном университете. С 1957 г. предмет «Высокомолекулярные соединения» включен в программу всех вузов, где изучаются химические дисциплины. Полимерные кафедры были созданы в Институте тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Институте химии Ленинградского госуниверситета, Якутском госуниверситете, Воронежском госуниверситете, Томском госуниверситете, Нижегородском госуниверситете им. Н.И. Лобачевского, Башкирском госуниверситете, Самарском государственном техническом университете, Санкт-Петербургском государственном технологическом институте, Кабардино-Балкарском госуниверситете, Чувашском госуниверситете, Таджикском национальном университете и во многих других вузах.

Первая в АН СССР лаборатория ВМС была создана в Институте органической химии В.В. Коршаком в 1938 г. Он установил ряд закономерностей процесса поликонденсации, впервые в СССР синтезировал волокнообразующие полиамиды, открыл новые реакции синтеза полимеров.

В 1948 г. в Ленинграде создан Институт высокомолекулярных соединений. Ведущие ученые возглавили исследования ключевых проблем науки о полимерах. С.Н. Ушаковым разработаны принципы использования синтетических полимеров для создания лекарственных веществ. М.В. Волькенштейном, О.Б. Птицыным и Т.М. Бирштейн создана теория поворотной изомерии. Теория динамического поведения макромолекул разработана М.В. Волькенштейном и Ю.Я. Готлибом. С.Н. Даниловым и Н.И. Никитиным предложены новые методы получения производных природных полисахаридов. Разработаны основы синтеза стереорегулярных полимеров с использованием ионной полимеризации (Б.А. Долгопосок, А.А. Коротков, Б.Л. Ерусалимский), а также высокотермостойких полимеров – полигетероариленов с использованием методов поликон-

денсации (М.М. Котон). Развита исследования растворов полимеров методами молекулярной гидродинамики, динамо- и электрооптики, а также поляризованной люминесценции; изучен класс гибко- и жесткоцепных, а также мезогенных полимеров (В.Н. Цветков, В.Е. Эскин, С.С. Скороходов, Е.В. Ануфриева, М.Г. Краковяк). Развита теория и методы жидкостной хроматографии полимеров (Б.Г. Беленький). Разработаны основы ионообменной хроматографии биологически активных веществ на полимерных сорбентах (Г.В. Самсонов). Созданы уникальные методики изучения электрических и механических свойств полимеров на микрообразцах (П.П. Кобеко, Г.П. Михайлов Е.В. Кувшинский, М.И. Бессонов, Т.И. Борисова). Развитие методов ЯМР-, ИК- и Раман-спектроскопии привело к возникновению нового самостоятельного раздела науки – спектроскопии полимеров (В.Н. Никитин, А.И. Кольцов, Б.З. Волчек). Разработана теория ориентационной кристаллизации и на ее основе созданы практические способы упрочнения волокон и пленок (С.Я. Френкель, В.Г. Баранов). Созданы органические и специальные стекла для сверхзвуковой авиации (И.А. Арбузова, Д.Н. Андреев, Е.Н. Ростовский). Современные научные идеи развивают их ученики (Е.Ф. Панарин, В.В. Кудрявцев, Г.П. Власов, Б.А. Зайцев, Г.К. Ельяшевич, Ю.Н. Сазанов, А.А. Даринский) и новое поколение докторов наук (В.М. Светличный, В.Е. Шаманин, А.М. Бочек, В.Е. Юдин, С.В. Буров, В.Д. Паутов, А.В. Якиманский, А.В. Теньковцев, Т.Б. Тенникова, А.П. Филиппов, Т.Е. Суханова, В.Д. Красиков, А.А. Гуртовенко и др.). Под руководством члена-корреспондента РАН, д.ф.-м.н. С.В. Люлина интенсивно развивается современное направление исследований: компьютерное моделирование полимерных систем.

Институт элементоорганических соединений был организован в 1954 г. Огромный вклад в его создание внес президент Академии наук СССР Александр Николаевич Несмеянов, создавший новейшую элементоорганическую химию как самостоятельную научную дисциплину, связывающую органическую и неорганическую химию. В 1937 г. он первым синтезирует новый тип элементоорганических полимеров – полиорганосилоксаны.

В 1959 г. основан первый в СССР специализированный журнал «Высокомолекулярные соединения». Аналогичный журнал в США “Polymer” был создан в 1960 г.

Термодинамические исследования растворов полимеров, проведенные в 1930–1940-е гг. М. Хаггинсом, П. Флори, В.А. Каргиным, Ю.С. Липатовым, С.П. Папковым, А.А. Тагер и другими исследователями, показали, что большинство полимеров образуют истинные растворы. Это разрушило существовавшее в то время представление о растворах полимеров как о коллоидных системах.

На основе развитой Н.Н. Семеновым теории цепных реакций была разработана теория цепной полимеризации. В создании основ теории значительную роль сыграли работы С.В. Лебедева, который впервые в мире синтезировал синтетический каучук. Основы теории поликонденсации разработаны У. Карозерсом, К. Марвелом, Г.С. Петровым и А.А. Ванштейнгом. Значительным собы-

тием в химии полимеров явилось открытие К. Циглером и Дж. Натта метода синтеза нового типа ВМС – стереорегулярных полимеров.

В 2010 г. суммарное производство полимеров достигло 200 млн т в год.

Благодаря работам Г. Марка, Е. Гута, В. Куна, У.Г. Стокмайера, Я.И. Френкеля, М.В. Волькенштейна, П.П. Кобеко, А.П. Александрова, С.Н. Журкова, В.А. Каргина, С.С. Медведева, К.А. Андрианова, В.В. Коршака и многих других ученых сформирована теория строения полимеров, согласно которой полимеры построены из гибких нитевидных молекул, способных изменять свою форму.

Большой вклад в развитие науки о полимерах внесли также: С.С. Медведев (в области теории радикальной, анионной, катионной и эмульсионной полимеризации), А.П. Александров (в области механической релаксации полимеров), Н.С. Ениколопов (в области создания композитных полимерных материалов), С.Н. Журков (основоположник кинетической теории прочности твердых тел), Г.В. Виноградов (основоположник реологии полимеров в СССР), В.А. Кабанов (в области твердофазной полимеризации, в исследованиях свойств растворов полиэлектролитов, биополимеров), Н.А. Платэ (в исследованиях реакций макромолекул, структуры и свойств привитых блоксополимеров, гребнеобразных полимеров, жидких полимерных кристаллов, биополимеров), Н.Ф. Бакеев (в исследованиях взаимосвязи структуры и свойств аморфных и кристаллических полимеров, упрочнения ориентированных гибкоцепных полимеров, в изучении высокодисперсного ориентированного состояния полимеров), В.Н. Кулезнев (в области термодинамики, структуры и реологии смесей полимеров).

В настоящее время существенный вклад в развитие современной науки о полимерах вносят исследования А.А. Берлина, А.Р. Хохлова, А.М. Музафарова, А.Б. Зезина, В.П. Шибаева, В.Г. Куличихина, А.Н. Озерина, А.Л. Волинского, А.Я. Малкина, А.Е. Чалыха и др.

Последние годы ознаменовались огромными успехами в изучении строения и функций важнейших биологически активных полимеров. Стало возможным определение строения сложнейших природных ВМС. Установлен принцип строения нуклеиновых кислот и белков. Широкое развитие получили работы по изучению строения смешанных биополимеров, содержащих одновременно полисахаридную и белковую или липидную части и выполняющих ответственные функции в организме. Блестящие результаты достигнуты в области синтеза биополимеров. Был синтезирован циклический декапептид – антибиотик грамицидин, синтезирован пептид, воспроизводящий и по свойствам, и по строению фрагмент белкового гормона. Осуществлен полный синтез фермента – рибонуклеазы. Синтезирован пептидный фрагмент фермента N-ацетилглюкозамидазы (лизоцима). Разработаны методы синтеза полинуклеотидов.

Практическая значимость науки о полимерах обусловлена их широким распространением. Так, органические ВМС являются основой живой природы. Важнейшие соединения, входящие в состав растений, – полисахариды (целлюлоза, крахмал), лигнин, белки, пектиновые вещества – ВМС. Растительной массы на земле столь много, что количество содержащихся в ней ВМС выражается

колоссальным числом и превышает суммарное количество всех других органических соединений. Основу животного мира составляют также ВМС: белки, являющиеся главной составной частью почти всех веществ животного происхождения, мышцы, соединительные ткани, мозг, кровь, кожа, волосы, шерсть состоят из ВМС. Исключительную роль в жизнедеятельности животных и растений играют нуклеиновые кислоты. Они принимают участие в биохимическом синтезе белков. Основная часть земной коры состоит из оксидов кремния, алюминия и других многовалентных элементов, соединенных в макромолекулы. Кремниевый ангидрид $[\text{SiO}_2]_n$ содержится в земной коре в виде полимера из чистого кремниевого ангидрида и сложных силикатов (силикатов алюминия). Наиболее распространенной модификацией кремниевого ангидрида является кварц. Полимерная окись алюминия $[\text{Al}_2\text{O}_3]_n$ встречается в виде минерала корунда и драгоценных минералов – рубина и сапфира.

Лауреат Нобелевской премии Н.Н. Семенов называл XX век «веком полимеров». Однако его определение действительно и для XXI века.

НАУКА О ПОЛИМЕРАХ В УРАЛЬСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ*Адамова Л.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В 2020 г. в мире отмечается столетие науки о полимерах. Почти 70 лет в развитии этой области принимали участие ученые и студенты Уральского университета.

Работы в области полимеров начались в УрГУ в 1948 г. в лаборатории коллоидной химии при кафедре физической химии под руководством А.А.Тагер. В 1958 г. ею была создана кафедра высокомолекулярных соединений, которой профессор, д.х.н. А.А.Тагер руководила до 1986 г. В последующие годы кафедрой руководили: д.х.н., проф. М. В. Цилипоткина (1986–1988), к.х.н., доц. В. М. Андреева (1988–1991), д.х.н., проф. А. И. Суворова (1991–2001), д.х.н., проф. С. А. Вшивков (2001–2016). Основное направление исследований, проводимых на кафедре с момента ее создания, связано с изучением термодинамики, структуры, фазовых переходов и свойств полимерных систем.

За годы существования кафедры были выполнены фундаментальные работы по разработке новых полимерных сорбентов; пионерские исследования реологии концентрированных растворов полимеров; работы, посвященные изучению и созданию новых пластифицированных полимерных систем. Важные исследования были проведены по изучению структуры растворов методом светорассеяния; применению метода ИК-спектроскопии для оценки взаимодействия компонентов полимерных систем. Метод позволил также осуществить новые подходы к целенаправленному регулированию экологической надежности и эксплуатационных свойств полимерных композиций. Термодинамические исследования растворов и смесей полимеров, выяснившие условия образования устойчивых систем, позволили создавать стабильные композиции с высоким уровнем целевых свойств. Проводятся исследования влияния механического и магнитного полей на фазовые переходы и структуру растворов и смесей полимеров (в том числе жидкокристаллических). Важное место занимают исследования свойств экологически безопасных смесей синтетических и природных полимеров

В последние годы осуществляется партнерское сотрудничество с Институтом электрофизики УрО РАН по созданию перспективных полимерных композитных материалов, содержащих наночастицы металлов и оксидов металлов. Проводятся исследования термодинамической совместимости и функциональных свойств магнитоуполненных полимерных композитов, в том числе редкосшитых гидрогелей на основе синтетических и биополимеров. В сотрудничестве с Уральским государственным медицинским университетом проводятся синтезы и термодинамические исследования биосовместимых гидрогелей, используемых в виде матриц (скаффолдов) для выращивания клеточных культур.

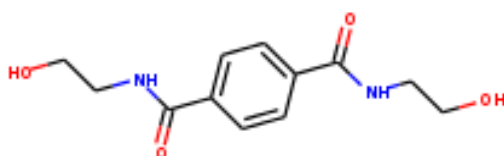
Результаты работ опубликованы в многочисленных периодических изданиях, отражены в монографиях, включены в учебную литературу.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АМИНОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Вохмянин М.А., Веснин Р.Л., Пятин В.В.

Вятский государственный университет
610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

Проведен процесс аминолитической деструкции твердых бытовых отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) смесью аминоспиртов без применения катализатора. В результате реакции деструкции получен продукт N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамид (БГЭТФА) (см. рисунок).



Структурная формула продукта деструкции ПЭТ - N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамид

Рассмотрена зависимость глубины прохождения реакции деструкции ПЭТ от времени, температуры и соотношения компонентов реакции. Выявлен наиболее оптимальный режим с большим выходом целевого продукта.

Изучены физические и химические свойства продукта деструкции ПЭТ – растворимость, температура плавления и разложения, реакции элиминирования при быстром нагреве.

Продукт деструкции ПЭТ изучен с помощью ИК-Фурье спектromетрии, газовой хромато-масс спектromетрии, ЯМР-анализа, высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс детектированием, термических методов анализа.

На основании изучения строения и свойств полученного продукта деструкции ПЭТ определены основные направления использования диамида терефталевой кислоты: использования БГЭТФА в качестве мономера в процессе поликонденсации с получением нового олигомера, либо полимера, имеющего в своём строении бензольное кольцо, амидную группу и эфирную связь; использование БГЭТФА в качестве добавки для композиций на основе полярных полимеров (нитрильный каучук, поливинилхлорид, этиленвинилацетат, акрилонитрил бутадиен стирольный пластик); применение БГЭТФА в качестве полиола при получении полиуретанов; использование БГЭТФА как хелатирующего агента для получения хелатных комплексов металлов (Cu, Zn, Fe, Mn, Co).

В настоящее время получен олигомерный продукт на основе БГЭТФА со степенью полимеризации от 10 до 15.

ВЛИЯНИЕ КОМПАТИБИЛИЗАТОРА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Горбачев А.В., Файзуллин И.З., Вольфсон С.И., Файзуллин А.З.

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

В настоящее время полимеры и композиционные материалы на их основе всё больше приходят на замену таких конструкционных материалов, как железобетон, металл, дерево. Возможности полимерных материалов чрезвычайно широки благодаря многообразию полимеров и наполнителей.

Известно, что для повышения эксплуатационных свойств композиционных материалов в них вводят совместители (компатибилизаторы), которые дают возможность улучшения взаимодействия неполярной полимерной матрицы с полярными наполнителями. В связи с этим, целью настоящей работы явилось исследование влияния введения в рецептуру различных дозировок компатибилизатора на свойства композиционных материалов на основе полипропилена и целлюлозного наполнителя

В качестве полимерного связующего для получения композиционного материала был использован полипропилен марки PP R003 EX/1 производства ПАО «СИБУР холдинг». В качестве наполнителя использовались целлюлозные древесные волокна хвойных пород марки FIF 400 с толщиной и длиной волокна в 35 и 2000 мкм, соответственно, в дозировке 3 мас. %. В роли компатибилизатора использовался сополимер этилена с пропиленом, модифицированный малеиновым ангидридом марки Fusabond P353 в дозировке от 1 до 5 мас. %. Для термической стабилизации добавлялся антиоксидант марки Ирганокс 1010 в дозировке 0.1 мас. %.

Композиционные материалы получали в смесительной камере с винтообразными роторами «Measuring Mixer 350E», которая устанавливалась на лабораторную станцию «Plasti-Corder®Lab-Station» (Brabender, Германия). Скорость вращения роторов составляла 90 об/мин, температура камеры 190 °С, при продолжительности смешения 11 минут. Образцы для испытаний получали на инжекционно-литьевой машине Krauss Maffei ClassiX CX 50-180 (Германия).

Было показано, что введение Fusabond P353 позволяет улучшить совместимость полипропилена с целлюлозным наполнителем. Максимальное значение свойств достигается в композициях при дозировке Fusabond P353 1 мас. % – прочность при растяжении (ГОСТ 11262-80) и модуль упругости при изгибе (ГОСТ 9550-81) увеличиваются на 65 % и 10 %, соответственно. При этом увеличение модуля упругости при растяжении (ГОСТ 9550-81) на более 25 % наблюдалось у композиций с 5 мас. % содержанием компатибилизатора.

В ходе исследований было выявлено, что наиболее оптимальной дозировкой компатибилизатора Fusabond P353 в композициях является 1 мас. %.

ТЕРМОДИНАМИКА МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПОЗИТАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦЫ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

Заляева Э.Р., Терзиян Т.В.

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

Оксид алюминия – современный материал, который благодаря сочетанию высокой твердости, термостойкости, химической инертности при его доступности и экономичности нашел широкое применение как высокоэффективный катализатор, сорбент и носитель для катализатора, а также используется в композитной отрасли. В частности, особый интерес представляют полимерные композиты, где в качестве наполнителя выступает оксид алюминия в нанодисперсном состоянии. Известно, что увеличение дисперсности оказывает сильное влияние на межфазные эффекты на границе раздела полимер-наполнитель. Так, взаимодействие полимеров с поверхностью наночастиц может приводить к структурированию и изменению физико-механических характеристик полимерных композитов. В связи с этим оценка влияния степени дисперсности наполнителя на термодинамику межфазного взаимодействия является актуальной задачей.

Целью данной работы было изучение термодинамики межфазного взаимодействия в композиционных полимерных пленках на основе порошков Al_2O_3 различной дисперсности и полистирола (ПС).

Были исследованы системы ПС/ Al_2O_3 , в которых содержание нанопорошка варьировалось от 10 % до 90 мас. %. В качестве наполнителей использовались нанодисперсные порошки оксида алюминия Al_2O_3 ($S_{уд}=77 \text{ м}^2/\text{г}$), Al_2O_3 ($S_{уд}=50 \text{ м}^2/\text{г}$), Al_2O_3 ($S_{уд}=21 \text{ м}^2/\text{г}$), полученные в лаборатории импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН методом электрического взрыва проволоки металла в окислительной среде, и Al_2O_3 ($S_{уд}=8 \text{ м}^2/\text{г}$), полученный методом лазерного испарения мишени. Значение удельной поверхности нанопорошков определили методом низкотемпературной равновесной сорбции паров азота на вакуумной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3020. Для получения композиционных пленок использовался метод полива из стабилизированной суспензии частиц оксида алюминия в растворе.

Межфазное взаимодействие было изучено методом изотермической калориметрии с помощью микрокалориметра типа Кальве с использованием термомеханического цикла Гесса. Были измерены энтальпии растворения композиций, рассчитаны концентрационные зависимости энтальпии смешения компонентов композиций. Используя эти зависимости, рассчитаны значения энтальпии адгезии и константы адгезионного взаимодействия. Обнаружено, что для всех систем реализуется сильное адгезионное взаимодействие. Экспериментальные данные позволили оценить влияние дисперсности наполнителя и его химической природы на энтальпию межфазного взаимодействия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭПОКСИДНОГО ЧИСЛА В КОМПОЗИТАХ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ*Ильинова К.О., Сафронов А.П.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

С каждым годом возрастает объем мирового производства и потребления всех видов полимерных материалов. Среди полимеров широко применяются эпоксидные смолы (ЭС) в качестве полимерной матрицы композитных материалов. Уникальные свойства ЭС определяют функциональные группы, входящие в состав смол, но важнейшей их характеристикой является эпоксидное число (ЭЧ), определяющее активность смолы при отверждении. Информация об ЭЧ позволяет вычислить необходимое количество отверждающего агента, приводящее к формированию сетчатой структуры полимерной матрицы.

Целью данной работы являлось определение ЭЧ смолы торговой марки ЭД-20 и композитов на ее основе методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Для проведения калориметрических измерений были выбраны композиты, наполненные наночастицами железа и алюминия, а также наночастицами их оксидов. В качестве полимерной матрицы использовали эпоксидную смолу ЭД-20. Отверждение проводили отвердителем метафенилендиамином (МФД) в соотношениях (ЭС:МФД) – 5:1. Композиты смешивали в соотношениях 5, 10, 20, 30 и 40 % наполнителя от массы смолы. Также исследование проводили с пластификатором дибутилфталатом (ДФБ) в соотношениях 5, 10, 30, 50 и 70 % ДФБ от массы смолы. Изучали тепловой эффект реакции отверждения. На ДСК термограммах регистрировали экзотермический пик, площадь под которым равнялась энтальпии отверждения. Исследования выполняли на приборе SETARAM DSC-131 в режиме линейного нагрева со скоростью 2 К/мин в температурном интервале от 10 до 250 °С.

На основании измеренных значений энтальпии отверждения рассчитали значения ЭЧ композитов с использованием корреляционной зависимости, полученной ранее [1]. Было показано, что ЭЧ композита с ДФБ прямо пропорционально содержанию ЭС в композите. Это означает, что ЭЧ самой смолы не зависит от присутствия ДФБ. Аналогично ведет себя ЭЧ в композитах, наполненных наночастицами оксидов FeO_x и Al_2O_3 . В то же время в композитах, наполненных наночастицами металлов Fe и Al, наблюдается снижение ЭЧ на 2-3 единицы. Это, по-видимому, связано с тем, что эпоксидные группы смолы частично взаимодействуют с активной поверхностью наночастиц металла.

1. Ильинова К.О., Сафронов А.П. Калориметрическое исследование отверждения эпоксидных смол и композитов на их основе // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл. XXIX Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. С. 26.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-08-00178).

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ В ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

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

⁽¹⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

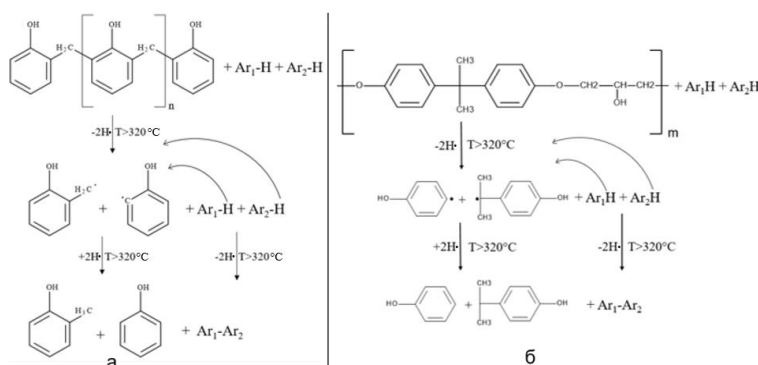
⁽²⁾ АО «Восточный научно-исследовательский углехимический институт»

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

Исследована термическая деструкция фенолформальдегидной новолачной и эпоксидной смол при 320-400 °С в среде высокомолекулярных ароматических растворителей (ВАР), в качестве которых были использованы каменноугольный и нефтяной пеки и антраценовая фракция каменноугольной смолы.

Установлено, что в присутствии растворителя термообработка исследуемых полимеров сопровождается повышенным выходом фенольных продуктов, по сравнению с пиролизом полимеров в отсутствие растворителя. Высокая селективность процесса по фенольным продуктам обусловлена переносом водорода от полициклических ароматических соединений растворителя к радикальным продуктам деструкции исследуемых смол. Растворители выступают в роли донора водорода, что предотвращает реакции рекомбинации радикальных продуктов термодеструкции смол с образованием углеродистого остатка. Поскольку основу использованных растворителей составляют полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), то установление их водорододонорных свойств является достаточно неожиданным явлением.

Предложен механизм деструкции новолачной и эпоксидных смол в среде ароматических растворителей, представленный на рисунке.



Примечание: Ar_1-H и Ar_2-H – ПАУ растворителя

Схема реакций, протекающих при термической деструкции новолачной (а) и эпоксидной (б) смол в среде ВАР

Перенос водорода от растворителей к радикальным продуктам деструкции полимеров инициирует реакции дегидрогенизационной конденсации и дегидроциклизации молекул растворителей.

МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НАНОРАЗМЕРНЫМИ МАГНИТНЫМИ СИСТЕМАМИ

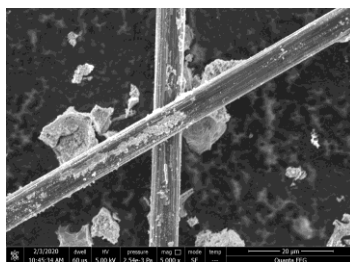
Корнилицина Е.В., Астафьева С.А., Лебедева Е.А.

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

С появлением электронных устройств и развитием электронно-информационной индустрии электромагнитное излучение становится серьезной проблемой, так как оно может отрицательно влиять не только на работу электронных приборов, а также на здоровье человека.

Для наилучшего экранирования необходимо ослабить электрическую и магнитную составляющие излучения. В данной работе в качестве электрической составляющей использовали углеродные волокна, а в качестве магнитной - магнетит Fe_3O_4 . Известно, что при их совместном использовании коэффициент поглощения заметно увеличивается.

Модифицирование углеродного волокна магнетитом производили с помощью ультразвуковой обработки в течение 2 часов. В результате обработки получено изображение с помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 650 FEG (FEI, США), на котором мы наблюдаем вкрапления магнетита на волокнах (см. рисунок).



SEM-изображение модифицированного углеродного волокна магнетитом Fe_3O_4

В качестве матрицы использован материал с пористой структурой - гибкий пенополиуретан. Наличие большого количества пузырьков уменьшит отражение электромагнитных волн на границе раздела и также увеличит поглощение внутри своей структуры.

Спектры комбинационного рассеяния измеряли на спектрометре SENTERRA Raman microscope (Bruker, Germany) в диапазоне $100-1500\text{ см}^{-1}$. На всех спектрах присутствует основной пик в районе 680 см^{-1} а также минорный пик около 520 см^{-1} , которые являются идентичными пиками наночастиц Fe_3O_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Пермского края в рамках научного проекта № 19-43-590024 p_a.

**ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИАКРИЛАМИДА
С ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ***Манас Кызы А., Адамова Л.В., Шабардов П.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

К числу распространенных и промышленно значимых водорастворимых полимеров относятся полиметакриловая (ПМАК) и полиакриловая (ПАК) кислоты. Это слабые поликислоты, хорошо растворимые в воде. Несмотря на то, что ПМАК и ПАК близкие гомологи, их поведение в растворах и термодинамические свойства существенно различаются. Эти свойства можно изменять путем комбинации с другими полимерами, в частности, с полиакриламидом (ПАА). ПАА – линейный водорастворимый полимер. ПАА имеет широкий спектр применений: в медицине, в процессе производства пленочных материалов, в молекулярной биологии, в нефтеперерабатывающей промышленности.

Известно, что свойства полимерных композиций определяются взаимодействием компонентов, которое может быть оценено термодинамическими методами. В связи с этим целью работы является изучение термодинамических параметров взаимодействия компонентов систем ПАА-ПАК, ПАА-ПМАК.

Термодинамическую совместимость компонентов оценивали знаком и величиной энергии Гиббса их смешения Δg_x , который рассчитывали с помощью термодинамического цикла на основании экспериментально полученных изотерм сорбции воды образцами индивидуальных полимеров и смесей разного состава.

Энтальпии смешения полимеров определяли с помощью цикла Гесса, измеряя энтальпии растворения индивидуальных полимеров и их смесей разного состава с помощью микрокалориметра Тиана-Кальве марки М-1.

Объектами исследования служили пленки ПАА, ПМАК, ПАК и смесей ПАА-ПМАК, ПАА-ПАК, полученные из 1% водных растворов и высушенные сначала на воздухе при 343 К, а затем при остаточном давлении 10^3 Па при 298 К. Равновесную изотермическую сорбцию паров воды изучали при 298 К. Использовали объемный вариант сорбционного метода, реализованный на автоматическом анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020.

Проведены расчеты изменений химических потенциалов воды $\Delta \mu_1$, полимерных компонентов $\Delta \mu_2$, средних удельных энергий Гиббса взаимодействия полимеров и их смесей с водой Δg_m , а также полимеров друг с другом Δg_x . Рассчитаны энтальпии смешения полимеров Δh_x , по разности Δh_x и Δg_x определяли энтропию взаимодействия полимеров Δs_x .

Обнаружено влияние соотношения ПАА, ПМАК и ПАК в смеси на знаки и величины термодинамических параметров смешения полимеров с водой и друг с другом.

РЕГУЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ*Москалюк О.А., Цобкалло Е.С.*

Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна
191186, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18

Создание полимерных композитов с заданным набором эксплуатационных свойств является одним из приоритетных направлений в науке. Композиционные полимерные материалы по функциональному признаку можно разделить на конструкционные материалы, т.е. полимерные материалы с улучшенными механическими свойствами (прочностью, модулем жёсткости, ползучестью, релаксационными и другими свойствами) и материалы со специальными физическими свойствами (тепловыми, оптическими, электрофизическими и другими). Сегодня особенно востребованы материалы, обладающие одновременно несколькими из представленных свойств. Физическая модификация существующих полимеров веществами другой природы и структуры (наполнителями), назначение которых, придать материалу особый комплекс свойств, зависящий от вида наполнителя, это один из перспективных путей решения проблемы. Поэтому в науке о полимерах сегодня на одно из первых мест выходит проблема создания полимерных композитов с комплексом регулируемых свойств.

Цель данной работы состояла в получении полимерных композитов с антистатическими, экранирующими и электропроводящими свойствами на основе термопластичных полимеров, и исследовании их механических свойств.

Объектами исследования в данной работе являлись ориентированные полимерные композиционные материалы, полученные на основе полипропиленовой матрицы и углеродных дисперсных частиц: графитизированные углеродные нановолокна газофазного синтеза, многостенные и одностенные углеродные нанотрубки.

Изготовление образцов производилось по расплавной технологии с использованием двухшнекового микросмесителя DSM Xplore при температуре 200 °С и скорости вращения шнеков 75 мин⁻¹. После экструзии композиты подвергались высокотемпературной ориентационной вытяжке.

Исследованы зависимости деформационно-прочностных свойств полимерных композитов от типа и концентрации электропроводящих наполнителей. Установлено, что композиты, подходящие для электротехнического применения за счет введения углеродных наночастиц, обладают также повышенной прочностью и жесткостью. Показано, что с увеличением осевого отношения концентрации наполнителей, при которых наблюдается повышение механических свойств, смещаются в сторону меньших значений. Предложены механизмы регулирования механических свойств полимерных композитов электротехнического назначения.

СИНТЕЗ ЧАСТИЦ ТИПА ЯДРО – ОБОЛОЧКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Накисько Е.Ю., Тарасенко Е.А., Лебедева О.Е.

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

Материалы типа «ядро-оболочка» в последние годы привлекают значительное внимание. В настоящей работе синтезированы образцы, включающие 2 и 3 структурные субъединицы. В качестве ядра в первой структуре использован диоксид кремния (SiO_2) с оболочкой из слоистого двойного гидроксида (СДГ), а во второй структуре ядром является магнетит (Fe_3O_4), а оболочками – SiO_2 и СДГ.

Для первого образца SiO_2 был получен щелочным гидролизом тетраэтоксисилана с использованием в качестве катализатора гидроксида аммония. Затем методом соосаждения произведено покрытие диоксида кремния оболочкой СДГ химического состава $[(1-x)\text{Mg}^{2+}/x\text{Al}^{3+}\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_2]^{n+}\{x(\text{CO}_3^{2-})_{x/n}\cdot m\text{H}_2\text{O}\}^{n-}$ [1].

Для синтеза трехкомпонентной структуры СДГ@ SiO_2 @ Fe_3O_4 получение магнетита выполнено методом Массарта путем соосаждения гидроксидом аммония ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в водном растворе [2]. Синтез SiO_2 и СДГ производился таким же образом, как в структуре, содержащей 2 субъединицы.

Морфология частиц исследована с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии, фазовый состав изучен методом РФА.

Определена сорбционная способность полученных образцов по отношению к катионному (метиленовому голубому) и анионному (конго красному) красителям. В таблице представлены параметры изотерм Лэнгмюра.

Сорбционные свойства образцов типа «ядро-оболочка»

Субстрат	Образец	K_L	Γ_{\max} ммоль/г	R^2
Конго красный	СДГ@ SiO_2	0,03	0,011	0,995
Метиленовый голубой	СДГ@ SiO_2	16,8	0,003	0,999
Конго красный	СДГ@ SiO_2 @ Fe_3O_4	16,8	0,149	0,999
Метиленовый голубой	СДГ@ SiO_2 @ Fe_3O_4	0,06	0,003	0,974

1. Mishra G., Dash B., Pandey S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials // Applied Clay Science. 2018. V. 153. P. 172–186.

2. Wang G., Chang Y., Wang L., Liu C. Synthesis, characterization and microwave absorption properties of Fe_3O_4 /Core/shell-type nanoparticles // Advanced powder technology. 2012. V. 23. P. 861–870.

ПРОИЗВОДСТВО НОВОГО ВИДА УДОБРЕНИЙ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ

Нелюбина А.С., Бурков А.А., Веснин Р.Л.

Вятский государственный университет
610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

Основная идея и уникальность проекта: получение капсулированного удобрения, покрытого биополимером (поликапролактон и полилактид). Снижение расходов на производство, хранение, транспорт и внесение.

Описание проблемы, на решение которой направлен проект: минеральные удобрения вымываются с сельскохозяйственных полей в наземные и подземные водоёмы, становясь причиной опасного накопления составляющих их компонентов в представителях биоценозов, вплоть до человека, а так же происходит неравномерное питание растений (журнал « Молодой ученый» ученые Махотлова М.Ш., Ахматова М.Х. <https://moluch.ru/about/>). С/х производителям приходится многократно вносить традиционные удобрения, а удобрения пролонгированного действия будут вноситься однократно, что поможет снизить расходы на производство, хранение, транспорт и внесение. Тем самым решается не только финансовая, но и экологическая проблема.

Преимущества перед традиционными удобрениями: обычные удобрения растворяются и увеличивают концентрацию питательных веществ, но со временем концентрация уменьшается. Чтобы этого избежать их требуется вносить несколько раз. Эту проблему может решить удобрение пролонгированного действия. Такие удобрения позволяют уменьшить загрязнение окружающей среды компонентами минеральных удобрений. Капсулированные удобрения обладают низкой скоростью высвобождения элементов питания даже при незначительной толщине.

Удобрения в более полной мере выполняют свою основную функцию - улучшение питания растений и повышение плодородия почвы, данный образец будет подходить для всех видов растений, т.е. будет универсален.

Преимущества перед зарубежными аналогами пролонгированного удобрения: оболочка будет состоять из биоразлагаемого и экологического материала, а не из синтетических материалов (воск, стеарат кальция).

Работа реализуется при финансовой поддержке Фонда содействия развитию институтов гражданского общества в Приволжском федеральном округе.

**ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ
В СИСТЕМАХ «ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ – *n*-БУТАНОЛ»
И «ГЕЛЛАН – ВОДА»**

Рыбников А.С., Надольский А.Л., Вишивков С.А.

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

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

В Уральском федеральном университете в течение ряда лет проводятся систематические исследования влияния магнитного поля на фазовые переходы, структуру и реологические свойства растворов жестко- и гибкоцепных полимеров. Было обнаружено, что магнитное поле приводит к дополнительному структурообразованию, изменению температур фазовых переходов и увеличению вязкости. Целью настоящей работы явилось изучение влияния магнитного поля на гелеобразование в системах ПММА – *n*-бутанол и геллан – вода.

Исследовали растворы ПММА ($M=1 \times 10^5$) и геллана ($M=2.3 \times 10^4$) в диапазоне концентраций от 5% до 50% масс. В качестве растворителей использовали *n*-бутанол и бидистиллированную воду. Чистоту растворителей контролировали рефрактометрически. Температуры гелеобразования растворов ПММА определяли методом точек помутнения. Скорость охлаждения растворов составляла 12 К/час. Для системы геллан-вода определяли температуры плавления гелей. Скорость нагревания составляла 12 К/час. Такие исследования проводили как в отсутствие магнитного поля, так и в магнитном поле с напряжённостью 7 и 12 кЭ. Структуру гелей изучали методом рентгеноструктурного анализа. Дифрактограммы получали с помощью дифрактометров D8 Advance Bruker и Дрон 4-13 с излучением $\text{Cu K}\alpha$ с длиной волны 1.5418 Å с шагом 0.05° и выдержкой 4'. Показано, что магнитное поле влияет на структуру и гелеобразование в системе геллан-вода, но не влияет на гелеобразование в растворах ПММА.

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА
ПЛЕНОК ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЕЙ
В МАГНИТНОМ ПОЛЕ**

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

Одним из интересных научных направлений является изучения влияния внешних полей на поведение жидких кристаллов на основе производных целлюлозы. В этой области исследований достигнуты определённые успехи. Так, показано, что постоянное магнитное поле может стимулировать ориентацию полимерных цепей и влиять на надмолекулярные структуры полимеров [1]. Однако сведения о влиянии внешних полей на свойства эфиров целлюлозы в твёрдом виде являются малочисленными. Поэтому целью данной работы стало изучение влияния магнитного поля на структуру и сорбционные свойства пленок гидроксиэтилцеллюлозы, полученных из водно-этанольных смесей.

В качестве объекта исследования была использована гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ) марки Natrosol 250 LR производства фирмы «Aqualon» ($M_n=8.4 \times 10^4$, $SZ=2.5$). Растворителями являлись дистиллированная вода и этанол (95%), чистоту которых оценивали рефрактометрически.

Плётки ГЭЦ отливали из водно-этанольных растворов на подложку из двуосноориентированной полипропиленовой плётки с последующей сушкой при комнатной температуре и атмосферном давлении. Плёнки получали в отсутствие магнитного поля и в постоянном магнитном поле с напряженностью 3.6 кЭ с направлением силовых линий, параллельным длинной оси плётки, и 3.7 кЭ с направлением силовых линий, перпендикулярным длинной оси плётки. Окончательную сушку пленок до постоянной массы проводили при комнатной температуре в вакуумном шкафу при остаточном давлении 100–130 мм рт.ст.

Структуру пленок изучали методом поляризационной микроскопии с помощью микроскопа ВХ-51 (ф. Olympus). Для исследования сорбционных свойств пленок использовали весовой вариант статической сорбции при 295 К. Использовали металлические спиральные весы Мак-Бена с чувствительностью 0.32 мм/мг. Набухание пленок производилось в насыщенных парах воды.

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

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

**АРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ
ЖЕСТКИХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ***Трухинов Д.К., Астафьева С.А., Лебедева Е.А.*Институт технической химии УрО РАН
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3

Жесткие пенополиуретаны (ППУ) являются одним из самых эффективных и часто используемых в промышленном и гражданском строительстве теплоизоляционных материалов. Основным недостатком ППУ является высокая пожароопасность. В настоящее время в исследованиях в области создания пенополиуретанов пониженной горючести наблюдается тенденция повышения их экологической безопасности, которая достигается отказом от галогенсодержащих компонентов в качестве антипирена. К наиболее эффективным и экобезопасным антипиренам относят: полифосфат аммония, пентаэритрит, меламин, вспененный углерод. Несмотря на их преимущества, для получения огнестойких ППУ требуется введение большого количества добавок (>20%), что негативно сказывается на механических свойствах материала.

Особую значимость и актуальность в последние годы набирают исследования, посвященные увеличению эффективности уже существующих антипиренов, снижению их количества в материале, поиску синергетических эффектов при применении нескольких видов антипиренов для достижения более высокой огнестойкости получаемых композиций. Поэтому представляет интерес исследование в качестве антипирирующей добавки в ППУ углеродных волокон. Помимо повышения термостойкости, введение углеродных волокон оказывает положительное влияние на физико-механические свойства композиции.

Целью данной работы было изучение влияния углеродного волокна на горючесть образцов ППУ.

Методом горизонтального определения горючести вспененных полимерных материалов были проведены тесты на огнестойкость (см. таблицу). Видно, что при армировании волокном (5%, длина волокна 3мм) наблюдается увеличение плотности образцов (ρ) и как следствие уменьшение времени горения и длины сгоревшей части (L), что косвенно подтверждает улучшение термостойкости при введении наполнителей.

Испытания горючести образцов ППУ

Образец	Δm , %	$\rho_{\text{обр}}$, кг/м ³	Время воспламенения, с	Время горения, с	L, мм
ППУ	42	33	1	39	40
ППУ+волокно	24	40	2	32	27

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Пермского края в рамках научного проекта № 19-43-590024 p_a.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ГАДОЛИНИЯ

Улитина А.В., Макулова В.С., Белова И.А.

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

Одним из актуальных направлений на сегодняшний день является получение и изучение нанодисперсий на основе соединений редкоземельных элементов. Так, все больший интерес представляет использование данных систем в методах золь-гель технологии. Однако используемая система должна соответствовать ряду требований, среди которых основными являются агрегативная устойчивость и максимально высокие концентрации дисперсной фазы при сохранении оптимальных реологических характеристик.

Методом конденсации был получен гидрозоль на основе кислородсодержащих соединений гадолиния по методике, описанной в работе [1]. Синтезированный гидрозоль агрегативно устойчив в довольно широком интервале значений рН: от 7,8 до 9,8. Частицы дисперсной фазы золя заряжены положительно в данной области, их средний гидродинамический размер составляет 40 нм по данным фотон-корреляционной спектроскопии.

Концентрацию золя определяли методом фотометрического титрования, которая составила 5 г/л в пересчете на оксид элемента. Для получения более концентрированного гидрозоля проводили концентрирование с помощью роторного испарителя ИКА RV 10. При концентрациях до 45 г/л система оставалась свободнодисперсной, а дальнейшее концентрирование приводило к возникновению пространственных структур и переходу золя в гель. Максимальная концентрация полученного геля составила 140 г/л.

Также была определена плотность полученного геля – 1,057 г/мл. Такое низкое значение плотности геля может говорить о том, что частицы дисперсной фазы содержат большое количество связанной воды. Для подтверждения данного предположения в дальнейшем планируется провести термогравиметрические исследования геля и золя.

1. Макулова В.С., Белова И.А., Гродский А.С., Григорьев Д.Ю. Модификация синтеза нанодисперсий кислородсодержащих соединений гадолиния // Сборник материалов Пятого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». М. : Буки Веди. 2019. Т. 1. С. 162–165. Москва, 30 октября – 1 ноября 2019 г.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ СШИВКИ И СТЕПЕНИ НАПОЛНЕНИЯ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО ГИДРОГЕЛЯ С ЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

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

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

Для эффективной фотокаталитической очистки воды от органических загрязнителей с помощью наночастиц TiO_2 необходима их иммобилизация. Полимерные гидрогели наиболее перспективны для этой роли, что во многом обусловлено способностью полимерных сеток к набуханию в водной среде.

В роли матрицы для иммобилизации наночастиц выступали гидрогели полиакриламида различной степени сшивки. В качестве фотокатализатора был использован коммерческий нанопорошок TiO_2 марки P25 (Degusa-Evonik).

Наполненные наночастицами TiO_2 гидрогели синтезировали при комнатной температуре методом радикальной полимеризации акриламида в водном растворе с концентрацией 1 М. Для создания пространственной сетчатой структуры гидрогеля использовали сшивающий агент N,N-метилендиакриламид различной концентрации в водном растворе. Соотношение мономера и сшивающего агента (степень сшивки), задаваемая условиями синтеза составляла 1:50, 1:100, 1:200, 1:300, 1:500. Отдельно готовили водные суспензии TiO_2 различных концентраций, используемые для наполнения гидрогелей. В качестве инициатора полимеризации использовали персульфат аммония, ускорителем полимеризации служил N,N,N',N'-тетраметилметилендиамин. Синтез проводили в стеклянных капиллярах диаметром 2 мм, а также в цилиндрах диаметром 15 мм.

Степень сшивки образцов определяли гравиметрическим методом. Модуль упругости определяли методом нагружений образцов гидрогелей в водной среде стандартными разновесами с последующим измерением линейных размеров с помощью катетометра. Прочность на разрыв образцов гидрогелей определяли при помощи модернизированных рычажных весов, снабженных специальными зажимами для фиксации гидрогелей нитевидной формы.

Была получена зависимость равновесной степени набухания в воде от степени сшивки ненаполненных и наполненных частицами TiO_2 гидрогелей полиакриламида. При этом показано, что для наполненных систем характерны меньшие значения степени набухания. Также было установлено увеличение модуля упругости гидрогелей при увеличении степени сшивки. Кроме того, было показано увеличение прочности на разрыв гидрогелей при увеличении степени сшивки. При этом присутствие частиц TiO_2 увеличивает прочность на разрыв гидрогелей при малых значениях степени сшивки образцов гидрогелей.

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

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИСАХАРИДОВ

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

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

Возросший в последние годы интерес к природным полимерам обусловлен экологической необходимостью получения новых, безопасных для человека и природы, материалов. В этой связи такие высокомолекулярные соединения, как целлюлоза, декстран, хитин, хитозан находят все более широкое применение в различных областях жизнедеятельности человека. Это обусловлено также доступностью и возобновляемостью вышеперечисленных веществ. Полисахариды хитозан и декстран обладают комплексом биологически ценных свойств и имеют перспективы применения, прежде всего, в биомедицине и фармацевтике. Переработка этих полисахаридов возможна только через стадию растворения в органических или неорганических кислотах. Известно, что растворы хитозана и декстрана характеризуются понижением вязкости во времени, что осложняет их использование. В этой связи актуальны исследования реологических характеристик растворов указанных полисахаридов в различных условиях.

Целью работы явилось изучение влияния постоянного магнитного поля на вязкость растворов хитозана и декстрана. Исследованы уксусно-водные растворы (2,0 % масс. кислоты) хитозана (произв-во ООО «Биопрогресс») с молекулярной массой 500 кДа и водные растворы декстрана с молекулярной массой порядка 10^6 . Диапазон концентраций полимера в растворах составил 1,0-3,0 % масс. Величина pH исследованных растворов равна 7,0. Растворы готовили при температуре 313 К в течение 4 суток. Измерения зависимостей вязкости растворов от скорости сдвигового деформирования проводили с помощью реометра Rheotest RN 4.1 в измерительной системе цилиндр-цилиндр. Использовали латунный рабочий узел. Силовые линии постоянного магнитного поля ($H=3.7$ кЭ) были направлены перпендикулярно оси вращения ротора. Скорость сдвига равномерно увеличивали от 0 до 100 с^{-1} в течение 10 минут при температуре 296 К. Предварительно оценивали величину тормозящего электромагнитного момента по зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига при вращении незаполненного раствором латунного рабочего узла в магнитном поле. Перед проведением измерений вязкости (η) в магнитном поле растворы помещали в измерительный узел и выдерживали в поле 20 минут (η_{20}) и 40 минут (η_{40}) для изучения влияния времени выдержки на вязкость. Обнаружено, что начальная вязкость растворов хитозана η^0 (при скорости сдвига 0 с^{-1}) возрастает на три порядка при увеличении концентрации от 1% масс. до 2 % масс. Реологические кривые исследованных растворов имеют вид, характерный для неньютоновских вязкопластичных систем. Выдерживание растворов в магнитном поле приводит к росту вязкости η^0 в 1.2 – 1.3 раза. С увеличением времени выдерживания этот эффект растет: η_{40} больше, чем η_{20} .

**STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES
OF Ni NANOPARTICLES – POLYVINYL ALCOHOL
NANOCOMPOSITE FILMS**

Soliman T.S.^(1,2), Elkalashy Sh.I.⁽³⁾, Vshivkov S.A.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Ural Federal University

620002, Mira st. 19, Ekaterinburg, Russia

⁽²⁾ Benha University

13518, Benha, Egypt

⁽³⁾ Atomic Energy Authority

13759, Cairo, Egypt

Polymer–metal nanocomposites are used in large area of electronic applications like the communication field, magnetic storage media, electromagnetic interferences shielding, solar cells and electronic components. Nowadays, magnetic recording devices, waveguide sensors, memory storage devices and optical components consist of metallic magnetic particles dispersed in polymer matrix. The optical material applications are currently at a development stage, so it is necessary to produce new effective material with improved properties. The enhancement of linear and nonlinear optical parameters (optical band gap, linear and nonlinear refractive index, third-order nonlinear susceptibility) of these materials is the main goal for assessing the optoelectronic materials. Recently, the effect of Fe magnetic nanoparticles on the structure and optical properties of polyvinyl alcohol (PVA) nanocomposite films have been studied [1]. Herein, Ni nanoparticles are used as a filler in the PVA matrix. Such system was not investigated till now. The aim of this work is to study the effect of Ni nanoparticles on the structure and optical properties of PVA nanocomposite films. The PVA – Ni nanocomposite films were prepared via solution cast technique. The polymer films were characterized via X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advance diffractometer with Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). The morphology and the dispersion of the Ni nanoparticle in the polymer matrix were studied by a scanning electron microscope (Carl-Zeiss, LEO982). The optical properties of the polymer films were analyzed using Cary 5000 UV-Vis -NIR double beam spectrophotometer, Agilent Technologies, USA. XRD analysis confirmed the semi-crystalline nature of PVA films. The degree of crystallinity decreases with the increase in Ni nanoparticle concentration. The surface morphology of polymer films is changed from smooth into rough with the increase in Ni nanoparticle concentration in the polymer matrix. The increase of Ni nanoparticle concentration in the polymer matrix leads to: a decrease in optical band gaps (direct and indirect) and increase in Urbach tail energy, refractive index and extinction coefficient of polymer films. The optical dielectric properties and optical conductivity increase as well, with an increase in Ni nanoparticle concentration. The nonlinear optical susceptibility $\chi^{(3)}$ and nonlinear refractive index n_2 are calculated using the Wemple–Di Domenico single oscillator model. The $\chi^{(3)}$ and n_2 values are enhanced with the increase of Ni nanoparticles concentration in polymer films. It can be concluded that the prepared PVA–Ni nanocomposites can be used in optoelectronic and nonlinear optical devices applications.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СМЕСЯХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ РАЗНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Авдеев А.А., Русинова Е.В., Галяс А.Г., Вшивков С.А.

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

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

Для получения смесей использовали образцы ПЭ с молекулярной массой, лежащей в пределах от 10000 до 35000. Молекулярную массу определяли вискозиметрическим методом из растворов в *орто*-ксилоле при 378 К. Степень кристалличности ПЭ определяли методом РСА. Пленки смесей полимеров готовили методом плавления между металлическими дисками при температуре 413 К и давлении $3.8 \cdot 10^3 - 7.6 \cdot 10^3$ Па в течение 60 минут. Температуры плавления индивидуальных полимеров и их смесей определяли методами термомеханического анализа на приборе ТМА-202 и оптическим.

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

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
ГИДРОЗОЛЕЙ ДИОКСИДА МАРГАНЦА,
ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ**

Аунг Ко Зо, Донина М.В., Ньян Линн Наинг, Яремчук М.С., Яровая О.В.

Российский химико-технологический университет

125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

Диоксид марганца в нанокристаллическом состоянии находит множество применений, в том числе его используют как катализаторы, источники постоянного тока и др. [1–3]. Особое внимание в последнее время уделяется получению нанесенных катализаторов [4]. При этом активность таких катализаторов, как правило, зависит от размера и состояния частиц, нанесенных на носитель.

Один из методов, позволяющих получить систему с требуемыми свойствами, является золь-гель метод. Для получения качественного продукта золь-гель методом необходимо обеспечить равномерное распределение компонентов, что может быть достигнуто только при сохранении агрегативной устойчивости золь-гелей. Поэтому целью настоящего исследования является разработка способа синтеза гидрозоля диоксида марганца и определение некоторых его свойств, с целью выявления основных факторов, обеспечивающих агрегативную устойчивость. В качестве исходных реактивов для получения гидрозолей диоксида в работе использовались калий марганцовокислый KMnO_4 и тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Остаточную концентрацию марганца в дисперсионной среде определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Измерения проводили на приборе «КВАНТ-2А». Знаки и величины электрокинетического потенциала частиц были определены методом электрофоретического рассеивания света на приборе Photocor Compact-Z.

Было показано, что золи синтезируются при стехиометрическом соотношении реагентов, и максимальная концентрация, при которой золи устойчивы без дополнительных стабилизаторов, близка к 0,03% масс. Остаточное содержание марганца в дисперсионной среде снижается с повышением концентрации золя, и при суммарной концентрации 0,03% масс в пересчете на диоксид марганца, составляет 2,8 ммоль/л. Была определена область значений pH, в которой золи обладают агрегативной устойчивостью (от 5,0 до 11,5). Установлено, что ζ -потенциал близок к постоянному и составляет $-21,3 \pm 0,4$ мВ. Полученные данные позволяют сделать предположение о том, что агрегативная устойчивость данных золь-гелей в основном обеспечивается электростатическим фактором.

1. Post J.E. // Proc. Natl. Acad. Sci. 1999. V. 96. P. 3447.

2. Wei W., Cui X., Chen W., Ivey D.G. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 1697.

3. Robinson D.M., Go Y.B., Mui M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 3494.

4. Донина М.В., Яровая О.В. // Тез. докл. Междунар. конф., посвящ. 90-летию со дня рождения акад. Б.А. Пурина. 2018. С. 155.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРОГЕЛЯ рНЕМА С МОРФОЛОГИЕЙ И ТИПОМ РАСТВОРИТЕЛЯ

Бугаёва А.В.⁽¹⁾, Шкляр Т.Ф.^(1,2), Сафронов А.П.⁽¹⁾

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

⁽²⁾ Уральский государственный медицинский университет
620028, г. Екатеринбург, ул. Репина, д. 3

Гели 2-гидроксиэтилметакрилата (рНЕМА) перспективны для применения в области биоинженерии, поскольку, изменяя условия синтеза, можно получать материалы с заданной морфологией. Однако механические свойства рНЕМА гидрогелей в зависимости от их структуры исследованы недостаточно.

Цель работы - оценка вязкоупругих характеристик гелей методом ДМА в зависимости от степени пористости материала и качества растворителя.

Методом радикальной полимеризации при концентрации мономера 2М, 3М или 4М получены гели рНЕМА трех типов: однородный (4М), микропористый (3М) и макропористый (2М). Методом ДМА в диапазоне частот от 0,01 Гц до 20 Гц оценивали свойства полученных гидрогелей, набухших в воде и в 3М NaCl. Высаливание гидрогелей в плохом растворителе (NaCl) проводили для усиления межсегментарных взаимодействий. Рассчитывали модуль накопления (G'), модуль потерь (G'') (см. таблицу) и коэффициент потерь $\text{tg}\delta$.

Значения механических параметров для гелей разного типа

[C] мо- номера	Среда набухания	G' (кПа)		G'' (кПа)	
		0,01 Гц	20 Гц	0,01 Гц	20 Гц
2М	вода	19,7±5,9	33,4±13,1	1,6±0,6	10,0±2,9
2М	3М NaCl	64,3±10,0	490,8±108,6	33,8±8,6	70,0±47,4
3М	вода	47,8±22,9	63,1±30,7	5,1±1,6	12,3±3,0
3М	3М NaCl	135,9±39,8	494,9±86,7	64,5±19,5	119,7±21,2
4М	вода	51,3±24,6	70,8±33,4	4,7±1,3	13,3±2,8
4М	3М NaCl	254,7±47,8	487,4±65,4	111,7±19,0	147,2±25,8

Установлена частотная зависимость механических параметров всех типов гелей в обоих растворителях. При повышении частоты деформации G' и G'' возрастали. Увеличение пористости приводило к снижению вязкоупругих характеристик материала на всех частотах. Сольватация вызывает сжатие полимерной сети, увеличение сил межсегментарных взаимодействий и, как следствие, рост механических показателей. Максимум величины $\text{tg}\delta$ для пористого геля всегда выше, чем для гомогенного. В воде кривая зависимости $\text{tg}\delta$ -частота имела S-образный характер. В растворе NaCl наблюдали появление максимума $\text{tg}\delta$ в области меньших частот. Степень пористости вызывает рост величины $\text{tg}\delta$, то есть усиление вязкостных свойств гидрогеля. Выявлено, что $\text{tg}\delta$ - хороший показатель структуры гидрогеля.

ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Волков М.С., Русинова Е.В.

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

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

Целью настоящей работы явилось исследование реологических свойств водных растворов ПВПД с разным значением рН в постоянном магнитном поле. Молекулярная масса образца составляла 25 кДа (SERVA). Измерения вязкости растворов ПВПД проводили на реометре Rheotest при $T=295$ К. Величина рН исследованных растворов составляла 2.0 и 6.0, концентрация – 40 % масс. Растворы готовили при температуре 313 К в течение 4 суток. Измерения зависимостей вязкости растворов от скорости сдвигового деформирования проводили с помощью реометра Rheotest RN 4.1 в измерительной системе цилиндр-цилиндр. Использовали латунный рабочий узел. Силовые линии постоянного магнитного поля ($H=3.7$ кЭ) были направлены перпендикулярно оси вращения ротора. Скорость сдвига равномерно увеличивали от 0 до 100 с⁻¹ в течение 5 минут. Предварительно оценивали величину тормозящего электромагнитного момента по зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига при вращении не заполненного раствором латунного рабочего узла в магнитном поле.

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

**ТЕРМОДИНАМИКА МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ
НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ЭЛАСТОМЕРА
И ДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА МАГНИТОЖЕСТКОГО МАТЕРИАЛА**

Земова Ю.С., Терзиян Т.В.

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

На современном этапе актуальным является изучение полимерных композитных материалов. Особое внимание уделяется магнитонаполненным полимерным композитам, в которых дисперсные частицы магнитожесткого материала равномерно распределены в полимерной матрице. Полимерные композиты, где в качестве полимерной матрицы используются эластомеры, обладают такими свойствами, как эластичность, гибкость и технологичность. Особым классом эластомеров являются фторкаучуки, которые отличаются своей химической стойкостью. Например, СКФ-26 – сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена $[-CF_2-CH_2-]_n-[CF_2-CF(CF_3)-]_m$. Свойства таких систем зависят от природы компонентов, а также от их взаимодействия на границе раздела фаз, которое можно оценить методом микрокалориметрии.

Целью данной работы стало исследование межфазного взаимодействия в композитных пленках на основе фторсодержащего каучука СКФ-26, наполненного микрочастицами магнитожесткого материала марки MQR-B.

Молекулярная масса СКФ-26, используемого в работе, составила $6,6 \cdot 10^4$, температура стеклования составила $-17^\circ C$.

Порошок марки MQR-B, используемый в работе, имел следующие характеристики: плотность – $7,55 \text{ г/см}^3$, удельная поверхность – $0,16 \text{ м}^2/\text{г}$. Также для магнитного наполнителя были определены величины остаточной магнитной индукции и коэрцитивной силы, которые составили 850 мТл и 713 кА/м, соответственно. В качестве растворителя для получения композиций был использован этилацетат, который подвергался предварительной очистке.

Образцы композитных пленок были получены путем механического перемешивания. Для начала перетирался магнитный порошок в среде растворителя до получения однородной вязкой суспензии. Затем добавлялся раствор полимера небольшими порциями. Во время процесса получения композитной смеси визуально наблюдали за вязкостью. Для удаления растворителя смесь тонким слоем наносили на стекло. Полученные после удаления растворителя пленки досушивали от остатка растворителя при температуре $80^\circ C$ в течение 2 часов.

Экспериментальные данные были получены методом изотермической калориметрии с использованием микрокалориметра типа Тиана-Кальве. Измерены энтальпии растворения композитных пленок, рассчитаны энтальпии смешения компонентов композитов и оценена величина энтальпии адгезии.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
НА ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ**

Изможерова А.И., Терзиян Т.В.

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

Полимерные композитные материалы (ПКМ) применяются в различных областях науки и медицины. Добавление дисперсных порошков к полимерной матрице придает ПКМ такие свойства, как химическая стойкость и теплопроводность. Использование в качестве матрицы природных полимеров позволяет использовать композиты для медико-биологических целей. В качестве природных биосовместимых полимеров могут использоваться полисахариды. В медицине используют агарозу, целлюлозу, ксантан, гуар и другие. Ксантан (ксантановая камедь) – природное химическое соединение $(C_{39}H_{49}O_{29})_n$, микробный полисахарид, который получают брожением с участием бактерий. Гуар (гуаровая камедь) – природное химическое соединение $(C_6H_{10}O_5)_n$, который получают путем экстракции семян растений.

Свойства ПКМ, помимо состава и природы компонентов, определяются взаимодействием наполнителя и полимера на границе раздела фаз. В этой связи изучение процессов реализующихся на межфазной границе актуально и имеет практическую значимость. Одним из распространенных и эффективных методов изучения взаимодействия компонентов композиций является метод измерения величины адсорбции полимера из раствора на поверхности дисперсного наполнителя.

Целью работы стало изучение процесса адсорбции природных полисахаридов гуара и ксантана из водных растворов на поверхности магнитного дисперсного порошка магнетита.

Изучение процесса адсорбции проводили в соответствии с разработанной методикой. Первым этапом работы стало получение калибровочной прямой методом рефрактометрии. Для этого были приготовлены растворы полисахаридов ксантан и гуар в воде различных малых концентраций (0,1 – 0,6%). Смешение полимер с растворителем проводили при помощи диссольвера. Измерение показателя преломления растворов проводили при температуре 30⁰С. Следующим этапом было проведение адсорбционного эксперимента. Для этого в каждый из приготовленных растворов помещали навеску порошка в виде стабилизированной УЗО суспензии и оставляли для достижения адсорбционного равновесия. По величинам показателя преломления растворов после процесса адсорбции рассчитывали изменение концентрации и адсорбционные параметры. Полученные данные позволили построить корреляционную зависимость между величиной адсорбции и химической природой компонентов.

**СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ПОЛИАМФОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ
НА ОСНОВЕ ДИАЛЛИЛ-ДИМЕТИЛ-АММОНИЙ ХЛОРИДА**

Ильченко А.Ю., Сафронов А.П.

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

Синтез и исследование свойств полиэлектролитов представляет большой интерес, как в теоретическом, так и в практическом аспектах. В настоящее время полиэлектролиты играют важную роль в науке, технике и медицине. Область применения подобных полимеров постоянно расширяется и, соответственно, растет интерес к их изучению.

Особый интерес представляют гидрогели на основе полиэлектролитов, в структуре которых полимерные цепи сшиты в единую пространственную сетку способную существенно изменять свой объем в зависимости от рН среды.

Целью данной работы стало исследование набухания гидрогелей на основе диаллил-диметил-аммоний хлорида (ДАДМАХ) в растворах с разной кислотностью.

Методом радикальной полимеризации в 2.7 М растворе были синтезированы гидрогели сополимеров ДАДМАХ/акриловая к-та и ДАДМАХ/метакриловая к-та, при мольном соотношении мономеров 0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10, 100/0. В качестве сшивающего агента добавляли метиленакриламид в мольном соотношении 1:100 к мономеру. Инициатором полимеризации служил персульфат аммония. Реакцию проводили при $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 часов. После синтеза гидрогели были промыты в воде в течение 2 недель.

Определена равновесная степень набухания (α) гидрогелей сополимеров в воде. Было обнаружено, что α резко возрастает с увеличением количества ДАДМАХ при соотношении мономеров 50/50, и увеличивается с последующим содержанием ДАДМАХ в сополимере 60/40, 70/30, 80/20, 90/10, 100/0. Было исследовано изменение α гидрогелей с соотношением мономеров 50/50, 60/40, 70/30 в растворах с разным значением рН. Определено, что в кислой и щелочной среде ст. набухания высокая, а в средних значениях – низкая. Это связано с тем, что в кислой среде диссоциируют аммоний-катионы, в щелочной – карбоксилат-анионы, а в средних значения рН наблюдается отсутствие диссоциации. Были измерены значения ξ - потенциала суспензии гидрогелей в зависимости от рН методом электрофоретического рассеивания света на приборе Brookhaven Zeta Plus. Для этого гидрогели измельчали ультразвуком до получения однородной суспензии. Обнаружили, что ξ - потенциал в области щелочных значений рН отрицательный, в кислых значения рН положительный, а при рН=3 наблюдается смена знака, что соответствует изоэлектрической точке. Положение изоэлектрической точки согласуется со значением минимальной ст. набухания гидрогеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-19-00090.

**РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ РАЗНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ pH СРЕДЫ***Кондрашин А.В., Масан Д.А., Вишников С.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Полиэлектролиты представляют большой интерес в связи с их использованием в биотехнологиях и медицине, а также в технологических процессах, таких как очистка сточных и природных вод. При этом полиэлектролиты позволяют моделировать поведение сложных биологических объектов (белков, нуклеиновых кислот). Полиэлектролиты в водных растворах обладают рядом специфических свойств, например, полиэлектролитным набуханием, приводящим к увеличению вязкости растворов при уменьшении концентрации полимера. Это связано с изменением размеров макромолекул.

Целью настоящей работы явилось: синтез полиметакриловой кислоты и определение зависимости характеристической вязкости системы полиакриловая кислот – вода при разных значениях pH среды.

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

Молекулярную массу определяли вискозиметрическим методом. Расчет проводили по уравнению Куна-Марка-Хаувинка.

Построена зависимость характеристической вязкости системы полиакриловая кислот – вода при разных значениях pH среды. Рассчитаны размеры макромолекул полиакриловой кислоты в водных растворах.

**МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
В КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ КОЛЛАГЕНА,
СОДЕРЖАЩИХ НАНОДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА**

Кочева А.Н., Терзиян Т.В.

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

Композитные материалы – гетерогенные системы, состоящие из нескольких компонентов разной химической природы, каждый из которых образует самостоятельную фазу, и обладающие свойствами, отличающимися от свойств веществ, их составляющих. В связи с этим создание новых композиционных материалов является важной задачей химической науки. Особенный научный интерес представляют композиты на основе природных полимеров и неорганических магнитных веществ в качестве наполнителя. Преимуществом таких систем являются биосовместимость и биоразлагаемость полимера, магнитная восприимчивость, токопроводность и теплопроводность наполнителя. Данные качества материалов необходимы для биомедицинских и экологических применений.

Целью данной работы стало получение композитных пленок на основе коллагена и магнитного дисперсного порошка Fe и исследование межфазного взаимодействия на границе раздела фаз.

В качестве природной полимерной матрицы был выбран коллаген, белок, один из основных компонентов соединительной ткани. В работе использовался промышленный коллаген фирмы Neocell. В качестве дисперсного порошка было решено использовать магнитный дисперсный порошок Fe ($S_{уд}=7,5 \text{ м}^2/\text{г}$), полученный в лаборатории импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН методом электрического взрыва проволоки в инертной среде.

Получение индивидуальной пленки коллагена и композитных пленок с содержанием наполнителя от 10% до 90% осуществлялось следующим образом: готовили водный раствор, содержащий 10 масс.% коллагена. В раствор вводилась водная суспензия нанодисперсных частиц железа, предварительно обработанная с помощью ультразвукового диспергатора в течение 60 сек. Смешение компонентов производили в диссольтвере в течение 20 минут со скоростью 1000 об/мин. Полученные суспензии выливали на стеклянную поверхность чашки Петри и помещали в термостат до полного удаления растворителя при температуре 40 °С.

Исследование межфазного взаимодействия было проведено методом изотермической калориметрии с использованием микрокалориметра типа Тиана-Кальве. Измерены энтальпии растворения в воде исходного полимера, полимерной пленки и композитов. Теплота растворения исходного коллагена составила $\Delta H = -112,14 \text{ Дж/г}$. Теплота растворения полимерной пленки менее экзотермична, она составила $\Delta H = -108,96 \text{ Дж/г}$.

**СИНТЕЗ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ,
АДАПТИРОВАННЫХ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ***Кряжевских В.А., Бушуев А.Н., Толстобров И.В.,**Елькин О.В., Козулин Д.А., Фомин С.В.*

Вятский государственный университет

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

Для фторполимеров характерны следующие уникальные свойства: высокая теплостойкость, возможность применения при низких температурах, стойкость к агрессивным средам, низкий коэффициент трения, биологическая совместимость и многие другие. Присущие фторполимерным материалам свойства позволяют применять их в различных отраслях промышленности, медицине, космонавтике и бытовой технике. Производство и потребление фторсодержащих полимеров и изделий на их основе постоянно расширяются. Фторированные полимеры могут перерабатываться различными способами. Вследствие узкого температурного интервала переработки фторполимеров, возникают сложности с выбором способа переработки. Одним из представителей класса фторсодержащих полимеров является поливинилиденфторид (ПВДФ), который возможно перерабатывать методом экструзии.

Целью работы была разработка методики синтеза фторполимеров на основе винилиденфторида с последующей возможностью переработки материала методом 3D-печати.

Синтез полимера проводился в закрытом реакторе объемом 500 мл (производства фирмы AMAR EQUIPMENTS PVT. LTD, Индия). Температура процесса полимеризации составляла 80 °С, давление варьировалось от 1,0 до 1,5 МПа. В качестве реакционной среды использовалась дистиллированная вода. Инициаторами служили персульфат аммония, персульфат калия, перекись водорода, перекись бензоила; регулятором молекулярной массы – этанол. Триэтиламин использовался как стабилизатор готового продукта (для увеличения термостабильности полимера), а также в качестве эмульгатора.

Полученные образцы были проанализированы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), в результате которой было определено, что кристалличность составляет 51-58%. У образцов, полученных без введения триэтиламина кривые ДСК имеют единственный пик плавления при температурах 163-168 °С, который, по нашему мнению, соответствует α -фазе. При добавлении триэтиламина у образцов появляется еще один пик плавления при более высоких температурах (174-177 °С). Это объясняется тем, что данные образцы содержат две фазы – α и γ . Также был проведен рентгенофазовый анализ, который подтвердил наличие α - и γ -фаз у образцов. ИК-спектры полученных нами образцов совпадают с ИК-спектрами характерными для фторполимеров. Измерен показатель текучести расплава в соответствии с ASTM D 1238-04. Молекулярная масса полученных образцов оценена методом вискозиметрии.

**ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОДОЙ
СМЕСЕЙ ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА
С ПОЛИАКРИЛАМИДОМ**

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

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

Полиэлектролиты играют важную роль в различных областях техники и промышленности. За последние годы появилось большое число исследований, посвященных полиэлектролитам с отрицательной заряженной цепью. Значительно меньше изучены полиэлектролиты с положительно заряженной цепью, к числу которых относится полидиаллилдиметилаламмоний хлорид ПДАДМАХ. ПДАДМАХ находит применение для очистки сточных вод в нефтеперерабатывающей, горнорудной, целлюлозно-бумажной промышленности, в качестве коагулянта. Сетчатый ПДАДМАХ обладает высокой степенью набухания, для уменьшения которой его можно смешивать с менее набухающими полимерами, в частности с полиакриламидом ПАА.

Целью данной работы является исследование термодинамических параметров взаимодействия ПДАДМАХ и ПАА с водой и друг с другом.

Объектами исследования служили пленки ПДАДМАХ, ПАА и их смесей различного состава. Образцы получены радикальной полимеризацией в воде при 90 °С. Для ПДАДМАХ инициатором полимеризации являлся персульфат аммония, для ПАА - пероксид водорода. Смеси готовили путем смешивания 1%-ых водных растворов индивидуальных полимеров в необходимом соотношении. Удаление воды из образцов проводили сначала сушкой на воздухе при температуре 90 °С. А затем при остаточном давлении 10^3 Па, при температуре 25 °С. Полноту удаления воды контролировали гравиметрически.

На всех образцах изучена равновесная изотермическая сорбция паров воды объемным методом с использованием автоматического анализатора пористости и поверхности ASAP 2020 фирмы Micromeritics. Рассчитаны разности химических потенциалов воды $\Delta\mu_1$, полимерного компонента $\Delta\mu_2$, средние удельные энергии Гиббса смешения полимеров с водой Δg и друг с другом.

Обнаружено, что изотерма сорбции для ПДАДМАХ имеет вид S-образной кривой, характерной для рыхлоупакованных стеклообразных полимеров. Изотерма сорбции воды ПАА имеет вид вогнутой кривой, что свидетельствует о плотной упаковке полимерных цепей. Установлено, что с уменьшением содержания ПДАДМАХ сорбционная способность закономерно уменьшается и понижается высота начального участка.

Последовательность в расположении концентрационных зависимостей величин Δg совпадает с последовательностью расположения изотерм сорбции: чем больше сорбционная способность полимера, тем более отрицательны энергии Гиббса смешения с водой.

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

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИИ НАБУХАНИЯ ПОЛИАКРИЛАМИДА
В СМЕСЯХ «ДМСО – ВОДА»***Курилова Н.М., Сафронов А.П.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Полиакриламидные гели являются гидрофильными и биологически совместимыми, поэтому их используют для изготовления контактных линз, имплантатов в реконструктивной хирургии и в качестве матрицы для выращивания клеток. Средой синтетических гидрогелей является вода. Вместе с тем при их использовании в медицине, биоинженерии и биотехнологии, гидрогели могут находиться в контакте и с другими средами, в частности с ДМСО, который является биосовместимым и применяется в фармацевтике. В связи с этим представляет интерес изучение взаимодействия полиакриламида со смесями ДМСО-вода.

Целью данной работы являлся синтез гелей полиакриламида и изучение их энтальпии набухания в воде, ДМСО и в их смесях.

Полиакриламидные гели получали методом радикальной полимеризации в воде при комнатной температуре. Для синтеза гидрогелей в качестве мономера использовали акриламид (АА) производства PANREAC QUIMICA SA (Испания). Концентрация акриламида составляла 1.6 М. Сшивающим агентом был метилendiакриламид (МДАА) производства MERCK (Германия). Мольное соотношение сшивающего агента к мономеру составляло 1:100. Инициатором реакции полимеризации служил персульфат аммония (ПСА) марки «чда» по ГОСТ 20478-75, а в роли катализатора реакции полимеризации использовали N,N,N',N'-тетраметилен-1,2-диамин (TEMED) производства Sigma Aldrich. Полученные гидрогели полиакриламида промывали в дистиллированной воде в течение двух недель.

Экспериментально, с помощью калориметра типа Кальве марки ДАК-1, были определены энтальпии взаимодействия полиакриламида с водой, ДМСО и со смесями ДМСО-вода. Для этого в ампулы помещали точные навески высушенного полиакриламидного геля. Затем запаянную ампулу и смесь ДМСО-вода помещали в камеру калориметра. Для определения теплового эффекта взаимодействия, ампулу с полимером разбивали о дно камеры. Далее, с помощью компьютерной программы, регистрировали кривую тепловыделения, интегрированием которой рассчитывали тепловой эффект.

Было обнаружено, что энтальпия набухания полиакриламида в воде принимает очень большие значения около -102 Дж/г, а в ДМСО очень маленькие – около -7 Дж/г. В смесях получается немонотонная зависимость. Большие отрицательные значения теплового эффекта сохраняются до содержания ДМСО 50%. Затем происходит резкое уменьшение энтальпии набухания до величин, характерных для ДМСО. В диапазоне составов растворителя от 50% ДМСО до 60% ДМСО наблюдается уменьшение энтальпии набухания на порядок.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ С ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ

Кучин И.А., Русинова Е.В., Вишвков С.А., Кисеев В.М.

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

Полимеры находят широкое применение в машиностроении, строительстве, при создании авиационных и космических летательных аппаратов, в энергетических установках и в других областях техники. Во многих случаях технические системы с деталями и узлами из полимерных материалов функционируют в режиме повышенных тепловых нагрузок. Таким образом, в процессе проектирования и эксплуатации таких систем требуется применение полимерных материалов с высокой теплопроводностью. С другой стороны, полимерные композиции могут быть использованы непосредственно в качестве теплопередающих (теплопроводные пасты и клеи) и теплорассеивающих (альтернативных алюминиевым радиаторам) элементов при условии сохранения требуемых механических и теплофизических свойств на протяжении длительного времени эксплуатации. Одним из перспективных в данном случае полимерным связующим является эпоксидная смола.

Целью данной работы явилась разработка способа получения полимерных композиций на основе эпоксидной смолы с повышенной теплопроводностью. Использовали эпоксидную смолу КДА-2. Массовая доля эпоксидных групп (ЭЧ) составляла 24,2%. Химическую реакцию сшивания макромолекул проводили при температуре 298 К с помощью триэтилентетрамина (ТЭТА). В качестве наполнителей использовали графит ГЛ-1, нанопорошок железа, одностенные углеродные нанотрубки УНТ (порошок) TUBALL (ООО «ОКСиАл.ру» г. Новосибирск). Измерения теплопроводности проводили на приборах ИТ-λ-400 и ИТЭМ-1М при 293 К. Для исследования влияния магнитного поля на величину теплопроводности полимерные композиции помещали между обкладками электромагнита (13 кЭ) на 120 минут. Направление линий напряженности магнитного поля было различным: вдоль направления измерения теплопроводности образца и поперек.

Установлено, что введение в массу смолы высокодисперсных наполнителей различной природы приводит к повышению коэффициента теплопроводности получаемого материала по сравнению с чистой смолой КДА-2. Обнаружено, что полимерный композит с добавкой графита 80% масс. имеет наибольшее значение теплопроводности из всех графитосодержащих образцов и превышает такое для чистой смолы КДА-2 в 8.6 раза. Показано, что наложение продольного магнитного поля приводит к значительному повышению теплопроводности композиций, содержащих графит и нанопорошок железа.

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ
НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ПОЛИАКРИЛАМИДОМ***Михневич Е.А., Чеботкова П.Д., Сафронов А.П.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Магнитные гели (феррогели) представляют собой гетерогенные системы, структурированные на наноуровне, которые содержат магнитные частицы, рассеянные в трехмерных сетях из полимерных цепей. Феррогели привлекают большое внимание поскольку могут изменять форму и объем под действием магнитного поля, что делает их перспективными для биомедицинских применений. Такие материалы способны выполнять функцию искусственных мышц, активных элементов микроманипуляторов, целевой доставки лекарств и другого. Функциональные свойства феррогелей в значительной мере определяются взаимодействием магнитных наночастиц и полимерной матрицы.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния модификации поверхности наночастиц никеля на взаимодействие с полиакриламидом (ПАА), который широко используется для синтеза феррогелей. Исследовали наночастицы металлического Ni, наночастицы Ni, покрытые углеродной оболочкой (NiC) и в качестве модельной системы техуглерод.

Для получения композитов готовили 10%-й раствор линейного ПАА и смешивали его с наночастицами (Ni, NiC, C) в количестве от 10 % до 90 % по отношению к массе ПАА. Для того чтобы наполнитель хорошо перемешался с раствором полимера (ПАА) использовали ультразвуковую ванну. Полученную суспензию помещали на тефлоновую подложку и высушивали до постоянной массы при $T=80^{\circ}\text{C}$. Были подготовлены две серии композитов с магнитными наночастицами Ni и NiC, а также серия с углеродом.

Для оценки взаимодействия ПАА и наночастиц Ni в композитах были проведены калориметрические измерения. По этим измерениям рассчитывали энтальпии смешения (ΔH_m) с использованием термохимического цикла. Для этого экспериментально были определены теплоты растворения наполненных композиций и индивидуальных полимеров, а также теплота смачивания порошка в воде. Таким образом, были получены зависимости энтальпий смешения компонентов композиций.

Обнаружено, что полиакриламидная матрица хорошо взаимодействует с металлическим Ni, наблюдается экзотермический эффект. Однако, наличие углеродной оболочки ухудшает взаимодействие. Это подтвердило исследование модельной системы – композита полиакриламида с техническим углеродом. Показано, что их взаимодействие сопровождается эндотермическим эффектом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-38-90229 и № 18-08-00178.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Николайчикова Е.В., Кропачева О.И.

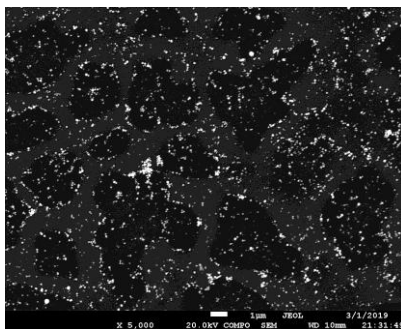
Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Одним из важнейших направлений в области создания композитов, получивших развитие в последние десятилетия, является применение блок-сополимеров с целью иммобилизации наноразмерных частиц.

Ранее нами было показано стабилизирующее действие блок-сополимера (блокСПЛ) на основе поливинилацетата (ПВА) и поли-N-винилпирролидона (ПВП) в отношении зольей серебра в водно-органических смесях (ацетон, ацетонитрил, этанол) и возможность получения с их помощью частиц серебра с диаметром не более 200 нм. Целью данной работы было получение сорбентов на основе терморасширенного графита (ТРГ) из зольей серебра, стабилизированных данным сополимером, и изучение их воздействия на активность дрожжевых грибов.

С использованием вышеуказанных дисперсных систем были получены сорбенты, содержащие частицы серебра в количестве от 48 до 95 мг/г поверхности ТРГ (см. рисунок). Причем наибольшее количество серебра было нанесено на твердую поверхность без участия стабилизатора или в водном растворе ПВП; наименьшее – в присутствии блокСПЛ в водно-органических смесях, что вероятно, объясняется уменьшением размеров частиц серебра при нанесении их из органозольей.

Эффективность полученных сорбентов оценивали через процесс подавления активности дрожжевых грибов в реакциях брожения сахарозы, что проявляется в уменьшении объема выделившегося углекислого газа. Было установлено, что сорбенты на основе терморасширенного графита, полученные из зольей серебра, стабилизированных блокСПЛ, в большей степени подавляют процесс брожения сахарозы в присутствии дрожжей. Максимальная активность была отмечена для сорбента, приготовленного из зольей серебра, стабилизированных блокСПЛ в смеси вода-ацетонитрил.



СЭМ-изображение полученного сорбента

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНЕСЕННЫХ СЛОЕВ ДИОКСИДА МАРГАНЦА
НА ПОВЕРХНОСТИ ТРУБЧАТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН***Ньян Хтет Лин, Донина М.В., Хейн Мьят Левин, Яремчук М.С., Яровая О.В.*

Российский химико-технологический университет

125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

На сегодняшний день возникает определенный научный интерес к катализаторам, нанесенным на поверхность макропористых керамических мембран. Для получения каталитически активных слоев на поверхности носителей необходимо установить взаимосвязь между основными коллоидно-химическими свойствами зольей, условиями нанесения и свойствами конечных слоев. Метод нафилтрования может быть использован для создания тонкого покрытия на основе каталитически активных компонентов на керамических мембранах [1].

Данная работа посвящена получению каталитически активных слоев диоксида марганца – эффективного катализатора разложения органических соединений в водных растворах. В качестве носителей использовались пористые трубчатые керамические мембраны на основе α - Al_2O_3 . В результате проведения окислительно-восстановительной реакции взаимодействия перманганата калия с хлоридом марганца $[\text{KMnO}_4] : [\text{MnCl}_2] = 0,6$ были получены водные дисперсии наночастиц диоксида марганца (золи) с концентрацией 0,01 % масс. в пересчете на $[\text{MnO}_2]$. Данная система обладает невысокой агрегативной устойчивостью, поэтому в ней вероятно образование агрегатов. При этом седиментационная устойчивость системы сохраняется в течение нескольких месяцев.

Для нанесения слоев диоксида марганца использовалась установка, аналогичная для метода нафилтрования. Экспериментально установлено влияние объема золя (от 100 до 700 мл), пропущенного через подложку под действием вакуумного насоса на равномерность и морфологию нанесенных слоев. Полученные образцы мембран со слоями сушили на воздухе при температуре 25 °С. Морфологию подложек и нанесенных слоев оценивали по микрофотографиям, полученным с помощью сканирующего микроскопа JSM 6510 LV SSD X-MAX (JEOL Oxford Instruments, Великобритания) в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Из анализа микрофотографий можно сделать вывод о том, что при малых объемах наночастицы MnO_2 формируют тонкое покрытие на поверхности зерен оксида алюминия. В дальнейшем на поверхности образуется нанесенный слой диоксида марганца, толщина которого составляет 10-12 мкм. Полученные образцы были исследованы методом рентгено-флуоресцентного анализа, результаты которого подтверждают наличие Mn в образце. Таким образом, были получены мембраны с нанесенным слоем MnO_2 , которые в дальнейшем планируется использовать для очистки сточных вод.

1. Nataraj S.K., Roy S., Patil M.B. et al. Cellulose coated α -alumina ceramic composite tubular membrane for wastewater treatment // Desalination. 2011. V. 281. P. 348–353.

**СИНТЕЗ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИАКРИЛАМИДА,
НАПОЛНЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА**

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

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

Нанокompозитные полимерные гидрогели являются перспективным материалом с широким спектром применения. Наночастицы, допированные в структуру гидрогеля, добавляют уникальные физико-химические свойства полимерной матрице, что позволяет использовать полимерные композиты в различных областях: электронике, оптике, катализе, фармацевтике, биотехнологии.

Целью данной работы являлось получение гидрогелей полиакриламида (ПАА) с различной степенью сшивки и степенью наполнения частицами TiO_2 , а также исследование явления набухания полученных композитов различными методами.

Синтез гелей проводили методом радикальной полимеризации мономера акриламида в водном растворе. Инициатор - персульфат аммония. В качестве сшивающего агента использовали N,N -метилендиакриламид (МДАА), варьируя соотношение МДАА:акриламид, получали гели различной степени сшивки (1:25, 1:50, 1:100, 1:200, 1:300, 1:500). Частицы TiO_2 вводили в состав геля в виде суспензий различных концентраций. Реакция проводилась при комнатной температуре с применением N,N,N',N' -тетраметил метилendiамин.

Равновесную степень набухания в воде определяли гравиметрическим методом по разности масс гидрогелей до и после сушки. С помощью оптического метода была изучена кинетика набухания гелей. Для этого высушенные гидрогели помещали в кювету с дистиллированной водой и следили при помощи катетометра за изменением объема и линейных размеров образцов во времени.

Энтальпию набухания гелей в воде определяли методом изотермической калориметрии. Все измерения проводились на ампульном микрокалориметре типа Кальве при температуре 25°C . Гидрогели высушивали при температуре 90°C и помещали в стеклянные ампулы (навески составляли от 0,2 до 0,3 г). Ампулы запаивали и помещали в калориметр, где измеряли тепловой эффект процесса набухания в воде полиакриламида и композитов на его основе с частицами TiO_2 .

Было установлено, что степень набухания зависит от степени сшивки и степени наполнения композитных гидрогелей. Более сшитые гели набухают в меньшей степени. Наполнение частицами TiO_2 также снижает степень набухания. Энтальпия набухания в воде полиакриламида и композитов на его основе с частицами TiO_2 не зависит от степени сшивки и степени наполнения и составляет около 70 ± 5 Дж/г.

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

**ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ
НА СТЕПЕНЬ НАБУХАНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ФЕРРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ Fe_3O_4 И $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$**

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

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

Гидрогели на основе синтетических полимерных материалов привлекают значительное внимание исследователей в различных областях применения: промышленности, сельском хозяйстве, строительстве, экологии и биомедицине. Появление новых сфер применения гидрогелей выдвигает новые критерии отбора и новые требования к их свойствам. Расширить функциональные возможности таких систем можно, в частности, за счет введения магнитных частиц в сетчатую полимерную матрицу.

Целью настоящей работы стали синтез феррогелей на основе акриламида (АА) и исследование влияния магнитного поля на степень набухания и механические свойства данных систем.

Синтез феррогелей проводили при комнатной температуре методом радикальной полимеризации мономера - акриламида концентрацией 0.6 М в воде. Сшивающим агентом выступал метилendiакриламид (сшивка 1:50, 1:100, 1:200). В качестве инициатора полимеризации использовали персульфат аммония концентрацией 48 мМ. Катализатором реакции был N,N,N',N'-тетраэтилметилени-1,2-диамин (TEMED). Для увеличения вязкости реакционной смеси в нее вводили 10%-й раствор линейного ПАА. В качестве магнитных наполнителей были взяты магнетит и гексаферрит стронция. Содержание магнитных частиц в феррогеле составляло от 0.6 до 17.9 мас.%. Все полученные образцы феррогелей промывали в течение двух недель до постоянного значения степени набухания.

Для измерения модуля упругости полученных гелей использовали лабораторную установку с оптической регистрацией деформации LevenhukZoom&Joy. Из каждого феррогеля вырезали по 2 цилиндрических образца диаметром и высотой по 10 мм каждый. Измеряли модуль упругости при одноосном сжатии. Измерения проводили сначала в отсутствие магнитного поля, затем на один образец воздействовали магнитным полем в направлении вдоль деформирования, а другой – перпендикулярно направлению деформирования. Напряженность магнитного поля для измерения модуля составляла 275 Э. Для полученных гелей определена степень набухания по сухому остатку. Построены зависимости степени набухания от содержания магнитных частиц в геле. Обнаружена корреляция между модулем упругости и степенью набухания.

Измерено влияние магнитного поля напряженностью 4.2 кЭ на изменение размеров феррогелей. Гели наполненные ферритом стронция увеличивались в объеме с возрастанием концентрации наполнителя, а гели наполненные магнетитом, наоборот, сжимались.

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

**УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ β -ФАЗЫ
В ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА,
СОДЕРЖАЩИХ НАНОДИСПЕРСНЫЙ Al_2O_3**

Стратонов Д.Д., Терзиян Т.В.

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

Традиционно полимеры – это вещества с хорошей формуемостью, эластичностью и износостойкостью, благодаря этим свойствам они являются прекрасной заменой таких материалов, как стекло, керамика и дерево. Наряду с традиционными, существуют полимеры специального назначения, свойства которых исключительны. Одним из таких полимеров является поливинилиденфторид, обладающий свойством сегнетоэлектричества. Сегнетоэлектрики – это вещества, у которых в определенном интервале температур возникает спонтанная поляризация, при отсутствии внешнего электрического поля. Перспективы использование ПВДФ обширны. Так, возможно его применение в технической, медицинской и космической отраслях. На его основе разрабатываются преобразователи энергии, элементы памяти высокой плотности, тактильные датчики и т.д. Поливинилиденфторид (ПВДФ) – фторсодержащий полимер на основе углеродной цепи линейного строения. Сегнетоэлектрические свойства полимера обусловлены кристаллической структурой. Полимер может существовать в пяти кристаллических фазах, макромолекулы которых находятся в различных конформациях. Однако из пяти фаз только одна (β -фаза) обладает сегнетоэлектрическими свойствами, где макромолекулы имеют конформацию транс – транс – транс – транс. Чтобы получить сегнетоэлектрическую β -фазу необходимо оказать определенные воздействия на структуру полимера. Такими воздействиями могут быть отжиг пленки и механическое воздействие на нее. Целью работы стало изучение влияния различных воздействий на пленку ПВДФ и анализ содержания β -фазы. А именно, варьирование условия времени нахождения пленки под механическим воздействием. Экспериментальная работа состояла из следующих этапов. Первым этапом стало получение пленки ПВДФ. Для этого приготовили 10 % раствор ПВДФ в ДМФА и вылили его на стеклянную поверхность. После испарения растворителя формировалась исходная пленка полимера, на которую в дальнейшем оказывались воздействия для формирования β -фазы. Композитные пленки, содержащие Al_2O_3 , также были получены поливом на стеклянную поверхность из стабилизированной суспензии порошка оксида в растворе полимера. Следующим этапом стало изучение механического воздействия на формирование β -фазы в полученных пленках. Образцы подверглись отжигу при температуре 152°C в течение 30 минут. Затем образцы подвергались воздействию пресса в следующих интервалах времени 0, 20, 40, 60 минут.

Методом ДСК оценивали общую кристалличность полимера по площади теплового эффекта плавления. Оценка содержания β -фазы происходила методом ИКС по полосам поглощения 762 cm^{-1} и 840 cm^{-1} соответствующих α и β фазам.

**ТЕРМОДИНАМИКА МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В СУСПЕНЗИЯХ НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ НАНОПОРОШКОВ
И РАСТВОРИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ***Стрыгина Е.В., Терзиян Т.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В последние годы магнитные наночастицы Fe, Ni, их сплавы различного состава, которые называются пермаллой, а также оксиды данных порошков находят большое применение в качестве магнитных носителей, биомедицинских материалов и электропроводящих материалов. В связи с этим изучение магнитных нанопорошков вызывает интерес у исследователей. Одним из современных и актуальных методов получения наночастиц является электрический взрыв металлической проволоки. Этот метод разработан и хорошо апробирован на базе Института электрофизики УрО РАН. Таким образом, оценка получаемых порошков и межфазного взаимодействия представляет интерес.

Целью работы являлось изучение термодинамики межфазного взаимодействия в суспензиях на основе магнитных нанопорошков и растворителей различной химической природы.

В данной работе были использованы порошки, полученные методом электрического взрыва металлической проволоки, и имеющие следующую удельную поверхность: Fe – 7,5 м²/г, Ni – 12,6 м²/г, Ni/Fe 50/50 – 12,5 м²/г, Ni/Fe 64/36 – 3,8 м²/г, Ni/Fe 81/19 – 3,7 м²/г.

Для каждого из типов межмолекулярных взаимодействий использовались растворители различной химической природы. Для оценки гидрофильности была выбрана вода. В качестве неполярного соединения – додекан. В качестве полярного – этилацетат. Также изопропанол и вода выбраны как соединения, которые могут принимать участие в образовании водородных связей. В качестве участников электронно-донорно-акцепторного взаимодействия использовались следующие растворители: хлорсодержащий органический растворитель – тетрахлорэтан, как акцептор и диметилсульфоксид (ДМСО), как донор электронной плотности.

Для измерения энтальпии смачивания использовался микрокалориметр типа Кальве. Процесс смачивания характеризовался выделением теплоты. Интегрированием кривой тепловыделения рассчитывался суммарный тепловой эффект, отнесённый к единице поверхности порошка. Полученные данные использовались для расчёта критерия гидрофильности поверхности (критерия Ребиндера), критерия полярности и критерия донорно-акцепторного взаимодействия на границе раздела фаз магнитный порошок – растворитель. Рассчитанные значения могут быть использованы для оценки межфазного взаимодействия в композитных материалах на границе раздела фаз магнитный порошок – полимер.

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМЕ
«ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА – ВОДА – ЭТАНОЛ»**

Тарасов П.Д., Галяс А.Г., Вшивков С.А.

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

На сегодняшний день в литературе можно найти довольно много фазовых диаграмм бинарных систем эфиры целлюлозы – растворители, в которых обнаружено жидкокристаллическое упорядочение. Тройным системам типа эфир целлюлозы – растворитель 1 – растворитель 2 (или осадитель) уделяется значительно меньшее внимание. Хотя при переработке полимеров через растворы, как правило, используются многокомпонентные растворители. В связи с этим целью работы стало изучение фазовых переходов в системе гидроксиэтилцеллюлоза – вода – этанол.

В качестве объектов исследования была выбрана гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ) марки Natrosol 250 LR производства фирмы «Aqualon» ($M_n=8.4 \times 10^4$, степень замещения $СЗ=2.5$). Растворителями являлись дистиллированная вода и этанол (95%), чистоту которых оценивали рефрактометрически. Для приготовления растворов навеску полимера растворяли в воде либо в заранее приготовленной водно-этанольной смеси. Растворы готовили в запаянных ампулах при температуре 295 К в течение месяца. Фазовые переходы и структуру систем изучали методом точек помутнения, поляризационной микроскопии и с помощью поляризационно-фотоэлектрической установки.

Определены пограничные кривые системы ГЭЦ - вода - этанол. В системе ГЭЦ – H_2O при температуре 295 К ЖК-фаза образуется в интервале концентраций полимера от 10 до 20 %, что согласуется с литературными данными [1]. При добавлении этанола, растворимость ГЭЦ уменьшается, а именно: при использовании в качестве растворителя водно-этанольной смеси с концентрацией этанола 40 % и более растворы с концентрацией полимера 50 % не готовятся. А в водно-этанольной смеси с концентрацией этанола 60 % и выше ГЭЦ только набухает. В водно-этанольных смесях ЖК-фаза образуется при меньшей концентрации ГЭЦ.

1. Вшивков С.А. Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях : [монография]. Екатеринбург : АМБ, 2011. 316 с.

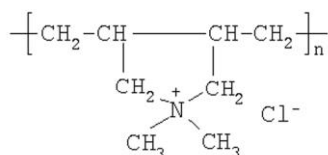
**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К ВОДЕ
ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА,
ПОЛИАКРИЛАМИДА И ИХ СМЕСИ**

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

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

В последнее время большой интерес исследователей вызывают полиэлектролиты - высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых содержат ионогенные группы, способные к диссоциации на ионы. Широко используются полиэлектролиты, которые диссоциируют с образованием полианиона, например, полиакриловая кислота. Значительно реже используются полиэлектролиты, макромолекула которых способна к образованию поликатиона. К числу таких электролитов относится полидиаллилдиметиламмоний хлорид ПДАДМАХ.

ПДАДМАХ представляет собой высокомолекулярный катионоактивный полимер негорючий, малотоксичный и взрывобезопасный (см. рисунок).



Структура звена полидиаллилдиметиламмоний хлорида

Он используется в качестве флокулянта для интенсификации процессов очистки сточных вод нефтеперерабатывающей промышленности, очистки растворов антибиотиков в медицинской промышленности и др. Слабосшитый полидиаллилдиметиламмоний хлорид обладает высокой степенью набухания. Для уменьшения степени набухания его можно смешивать с менее набухающими полимерами, например, с полиакриламидом ПАА. Целью данной работы является изучение сорбции воды пленками ПДАДМАХ-ПАА и их смеси состава 50:50. Объектами исследования служили: ПДАДМАХ, ПАА и их смесь состава 50:50. Образцы готовили в виде пленок из 1% водных растворов. Пленки были высушены на воздухе при температуре 90°, а затем при остаточном давлении 10³ Па при температуре 25°C. На образцах была изучена равновесная сорбция паров воды при 25°C объемным методом с использованием автоматического анализатора площади поверхности пористости ASAP 2020 фирмы Micromeritics(США). Из полученных изотерм следует, что максимальной сорбционной способностью по отношению к воде обладает ПДАДМАХ наименьшей – ПАА, смесь ПДАДМАХ-ПАА 50:50 занимает промежуточное положение. Таким образом, смешение полидиаллилдиметиламмоний хлорида с полиакриламидом позволяет уменьшить его сорбционную способность по отношению к воде.

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

ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ, НАХОДЯЩИХСЯ В РАЗЛИЧНЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Шестакова А.А., Терзиян Т.В.

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

Полимерные материалы рассматриваются как основа для создания композиционных материалов, в том числе с использованием металлических порошков и оксидов. Полимеры могут находиться в различных релаксационных состояниях – стеклообразном и высокоэластическом. Переход между ними реализуется при температуре, которая называется температура стеклования. Так как температура стеклования связана с подвижностью структурных элементов, то в композитах эта подвижность может изменяться за счёт межфазного взаимодействия, поэтому представляет интерес изучения температуры стеклования композиционных материалов.

Целью данной работы было определение температуры стеклования композиционных материалов различной химической природы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для определения температуры стеклования были изготовлены пленки нанокомпозитов с различным наполнителем Ni, Fe, и SiO₂. В качестве стеклообразной матрицы были использованы поливинилхлорид, полистирол; эластомеры - полихлоропрен, синтетический каучук изопреновый. В качестве полимерной матрицы, значение температуры стеклования, которой близко к комнатной, был использован сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой с содержанием последней 5%.

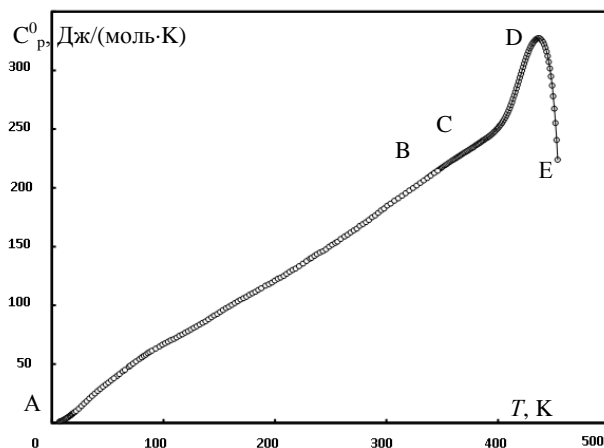
Для получения плёнок были приготовлены растворы полимеров в соответствующих растворителях, концентрация растворов составила 5%. Далее была приготовлена суспензия наполнителя в этом же растворителе, подвергавшаяся ультразвуковой обработке для разделения частиц порошка. После этого раствор полимера и суспензия смешивались в различных соотношениях и выливались на тефлоновую подложку для удаления растворителя. Сушка плёнок осуществлялась при комнатной температуре.

Для получения величины температуры стеклования был использован метод ДСК. С разным содержанием наполнителя в диапазоне от 10% до 90% были получены термограммы со скоростью 2,5 К/мин, 5К/мин, 10 К/мин. Термограммы, зависимость температуры от времени, имели перегиб характерный для температуры стеклования. Экстраполяцией линейной зависимости на нулевую скорость для каждого образца была получена температура стеклования. Эти температуры стеклования были использованы для построения концентрированной зависимости от содержания наполнителя в композите.

ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИСТИРОЛОКСИМА ПРИ $T \rightarrow 0$ ДО 450 К*Абарбанель Н.В., Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Голодков О.Н.*Нижегородский государственный университет
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

Методами адиабатической вакуумной калориметрии (БКТ-3) в диапазоне от 7 до 350 К и дифференциальной сканирующей калориметрии DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия) в интервале температур от 330 до 450 К исследована температурная зависимость теплоемкости полистиролоксима (ПСО) и сделан расчет его стандартных термодинамических функций в области от 0 до 400 К.

Образец ПСО был синтезирован и охарактеризован научной группой профессора Белова в ИПХФ РАН по реакции оксимирования сополимеров монооксидов углерода со стиролом, согласно общепринятой методике в реакции с гидроксиламином. В результате рентгенофазового и калориметрического анализа было установлено, что изученный ПСО был аморфным. На рисунке представлены экспериментальные значения и сглаженная кривая ПСО.



Температурная зависимость теплоемкости полистиролоксима

В процессе нагревания от 7 до 376 К температурная зависимость теплоёмкости плавно возрастает с ростом температуры. Начиная с 386 К наблюдается увеличение теплоемкости, связанное с расстеклованием образца, которое заканчивается его разложением, что подтверждено термогравиметрическим анализом (участок DE). По полученным данным в изученной области температур были рассчитаны стандартные термодинамические функции ПСО и параметры его расстеклования. Данные сопоставлены с термодинамическими свойствами соответствующего полистиролкетона.

ГИДРОГЕЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСАХАРИДОВ

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

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

Одним из направлений получения новых полимерных материалов является реакционное (вынужденное) смешение уже готовых высокомолекулярных соединений посредством ковалентного связывания разнородных макромолекул в результате реакций между «якорными» функциональными группами, присутствующими в структуре полимерных реагентов. Получаемые в результате подобных макромолекулярных реакций продукты носят название парных полимеров (интерполимеров). Если одним из полимерных участников реакции является водорастворимый полимер, то получаемые посредством реакционного смешения сетчатые парные полимеры, будут обладать сродством к воде, т.е. при набухании образовывать гидрогели. В качестве одного из полимерных субстратов могут быть использованы такие как целлюлоза, хитозан, крахмал, арабиногалактан, модифицированные путем введения в их структуру ионогенных NH-незамещенных тетразольных циклов. В качестве контрагентов реакционного смешения можно использовать различные полимеры, в структуре которых содержится небольшое количество «якорных» оксирановых фрагментов, обладающих химическим сродством к тетразольным гетероциклам. В настоящей работе были использованы полистирол, полиметилметакрилат, поли-N-винилпирролидон, модифицированные введением оксирановых фрагментов.

Процесс формирования сетчатых парных полимеров, в зависимости от природы полисахарида и карбоцепного полимера, занимает от часа до 7 суток, а выход гель-фракции от 40 до 90 %. В результате полученные сетчатые парные полимеры, способны к ограниченному набуханию к воде, с образованием полиэлектролитных, рН-чувствительных гидрогелей. Для систем с определенным гидрофильным-гидрофобным балансом отмечено наличие и термочувствительности. Для парных полимеров на основе тетразолированного хитозана характерно проявление полиамфолитных свойств; степень набухания гидрогелей возрастает, как в кислой (за счет ионизации аминогрупп хитозана), так и щелочной среде (за счет ионизации тетразольных фрагментов).

Присутствие в структуре парных полимеров тетразольных, пирролидоновых, пиранозных фрагментов предполагает способность интерполимеров к реакциям ковалентного связывания и комплексообразования с объектами органической и неорганической природы, в том числе и физиологически активными веществами. Последнее обстоятельство может быть весьма перспективным в плане создания гелеобразных лекарственных форм различного фармакологического действия.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта для молодых учёных ИГУ 2019.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РАБОЧИХ ПАРАМЕТРОВ ГОМОГЕНИЗАТОРА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА РАЗМЕР ЛИПОСОМ

Бавыкина Л.А.⁽¹⁾, Якубович Н.М.⁽²⁾, Киенская К.И.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Российский химико-технологический университет

125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

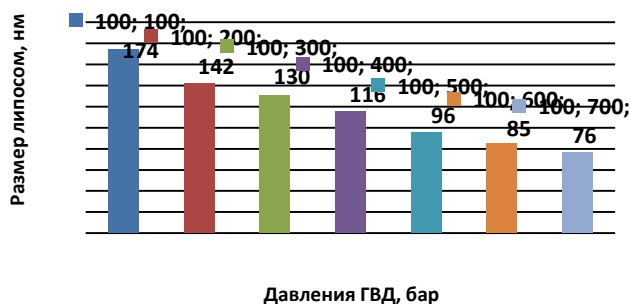
⁽²⁾ АО «Фаберлик»

117403, г. Москва, ул. Никопольская, д. 4

В зависимости от размера, липосомы активно используются в косметике в качестве системы доставки активных компонентов в кожу [1].

Цель работы заключалась в подборе оптимальных рабочих параметров ГВД, позволяющих получать липосомы размером менее 100 нм. В качестве сырья для получения липосом был выбран соевый лецитин с 70% содержанием фосфатидилхолина – Lipoid S75.

Исследуемые образцы концентратов липосом получали следующим образом: активный компонент - никотинамид растворяли в воде, добавляли Lipoid S 75 и оставляли смесь на водяной бане (T=35-40 °С) до полного набухания лецитина. Полученную композицию перемешивали до однородности, после чего пропускали ее через ГВД. При определенном давлении ГВД, в диапазоне от 100 до 700 бар, отбирали образцы концентратов липосом. Определение размера частиц проводили методом динамического рассеяния света (см. рисунок).



Зависимость размера липосом от давления ГВД

Анализ данных, представленных на рисунке, показал, что с повышением давления ГВД снижается размер липосом. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что для получения липосом размером менее 100 нм подходит давление ГВД более 500 бар.

1. Papahadjopoulos D. Phospholipid vesicles (liposomes) as models for biological membranes // New York: Progr. Surface Sci. 1973. V. 4. P. 141–232.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ГИДРОЗОЛЕЙ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЭТОНИЕМ

Вара О.А., Кривощепов А.Ф., Буторова И.А., Фарносова Е.Н.

Российский химико-технологический университет

125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

1,2-этилен-бис-(N-диметилкарбодецилоксиметил) аммония дихлорид (Этоний) – катионное ПАВ, относящееся к группе бисчетвертичных аммониевых солей, которое обладает хорошими бактерицидными свойствами и находит широкое применение в медицине, например, 0,1% - 0,2% раствор применяется для лечения гнойных отитов и хронических тонзиллитов.

Из литературных источников [1] следует, что катионные антисептики можно использовать в качестве стабилизаторов гидрозолей различных металлов, что позволит получать не только устойчивые гидрозоли, но и, значительно повышать их микробиологическую активность.

В данной работе была разработана методика синтеза агрегативно устойчивых гидрозолей серебра боргидридным методом с использованием в качестве стабилизатора катионного антисептика Этония.

Коллоидно-химические характеристики гидрозолей представлены в таблице.

Коллоидно-химические характеристики гидрозолей серебра,
стабилизированных Этонием

Концентрация серебра, % масс.	рН	Диапазон устойчивости, рН	Гидродинамический радиус частиц, нм	Электрокинетический потенциал, мВ
0,013	8,1	6,0-9,0	18	+10

Была исследована микробиологическая активность методом цилиндров полученных гидрозолей и растворов Этония в рабочей концентрации (0,1%) и концентрациях, равных его концентрациям в гидрозолях. Полученные гидрозоли наиболее эффективно действовали на культуры *St. aureus*, *E. coli*, *Ps. aeruginosa*, и менее эффективно в отношении *B. subtilis* и *C. Albicans*.

Также согласно результатам, гидрозоли серебра эффективнее ингибируют рост микроорганизмов, чем раствор Этония в рабочей концентрации (0,1 % масс). Следовательно, применение гидрозолей, стабилизированных Этонием, для лечения отоларингологических заболеваний будет более эффективным.

1. Шкаранова Е.А. Получение гидрозолей серебра с повышенной концентрацией: магистерская диссертация. Москва, 2017. 70 с.

**ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕЗОФАЗЫ
НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРА
КАК СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ**

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

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

В настоящее время концепция адресной доставки лекарств является актуальной задачей. Эффективными системами транспорта представляются лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК), обладающие широкими концентрационными пределами инкапсулирования и способные к переносу как гидрофобных, так и гидрофильных субстанций.

В данной работе получены ЛЖК - на основе биосовместимого, биоразлагаемого и многофункционального биополимера κ - каррагинана (Carr). Системы исследованы методами поляризационной оптической микроскопии (ПОМ), вискозиметрии, проведена оценка высвобождения рибофлавина. Важной характеристикой транспортных систем доставки лекарственных препаратов является вязкость. При наложении сдвиговых нагрузок вследствие микроструктурной реорганизации ЖК фазы имеют сложные реологические отклики. Реологических свойства ЛЖК исследовались на программируемом вискозиметре Брукфильда DV-II+PRO с измерительной системой конус/плита. Для бинарных систем Carr/H₂O при увеличении концентрации κ - каррагинана в мезофазе от 2,5 до 3,75 мас.% наблюдалось понижение значений вязкости. С целью установления характера и моделей течения ЛЖК систем, были построены зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига. Анализ кривых течения показал, что для ЛЖК характерно неньютоновское течение нелинейного пластичного тела. Оценка реологического поведения лиомезофаз проводилось в рамках моделей Гершеля-Балкли и Кэссона. Высокий коэффициент корреляции экспериментальных данных и рассчитанных параметров систем Carr/H₂O получен для модели Кэссона ($R^2=0,96$). Для систем Carr/H₂O изучен процесс массопереноса рибофлавина, используя модель пассивной диффузии. Кинетика массопереноса оценивалась спектрофотометрически. Для систем Carr/H₂O, в зависимости от концентрации биополимера, время полного высвобождения составляло от 130 до 320 минут. На основании анализа кинетических кривых и данных ПОМ выявлены основные закономерности влияния надмолекулярной организации ЛЖК систем на высвобождение лекарственного препарата рибофлавина.

Таким образом, показано, что ЛЖК системы Carr/H₂O обладают замедленным релизингом, с возможностью его контроля путем варьирования состава лиомезофаз. Результаты релизинга хорошо коррелируют с реологическими данными. Предложенные среды имеют большой потенциал как эффективные системы транспорта лекарственных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-00173.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО МОНОМЕРА НА ФОРМИРОВАНИЕ СВЯЗЕЙ С ТЕМПЛАТОМ В МИПАХ

Гвоздков В.А., Карасева Н.А., Дудкин А.В.

Липецкий государственный технический университет

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

Молекулярный импринтинг представляет собой процесс формирования полимерной матрицы с молекулой-темплатом в своей структуре (молекулярно-импринтированный полимер - МИП). Темплат извлекается из структуры полимера и остается отпечаток, селективный по отношению к анализируемому соединению. Основными компонентами для создания МИПа являются непосредственно темплат, функциональный мономер и кросс-мономер. Функциональный мономер образует с молекулой темплата водородные связи, а кросс-мономер фиксирует положение функциональных мономеров и сшивает молекулы в макромолекулу полимера. В настоящей работе проведены исследования по оценке влияния природы функционального мономера на формирование связей с темплатом в МИПах, исходя из значения энергий связи (см. таблицу). В качестве темплата была взята молекула цефотаксима (CEF), в качестве функциональных мономеров различной природы: кислотные – метакриловая (MAA) и акриловая кислоты (AA), основные – 4-винилпиридин (4-VP) и аллиламин (AL), нейтральные – метилметакрилат (MMA) и акриламид (AK). Экспериментальный подбор подходящих функциональных мономеров затрачивает много времени и ресурсов, поэтому для определения энергии связи между темплатом и функциональным мономером был использован программный пакет для квантово-химических вычислений GAMESS (<https://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>), для построения комплексов использовались графические редакторы MacMolPlt и Avogadro.

Энергии связи цефотаксима и различных функциональных мономеров в различных соотношениях, кДж/моль

Соотношение	CEF:MAA	CEF:AA	CEF: 4-VP	CEF:AL	CEF: MMA	CEF:AK
1:1	-45,88	-47,51	-36,33	-39,91	-66,19	-55,39
1:2	-79,27	-89,25	-65,20	-62,75	-123,54	-93,45
1:3	-122,82	-131,76	-95,09	-108,43	-170,59	-155,56
1:4	-170,18	-179,29	-	-124,45	-	-207,90
1:5	-235,51	-211,58	-	-142,04	-	-238,61

Опираясь на результаты вычислений можно сделать вывод о том, что для молекулы цефотаксима наименее подходящими функциональными мономерами являются основные (4-VP и AL). Кислотные и нейтральные мономеры обладают большей способностью образовывать водородные связи с молекулой цефотаксима. Также стоит отметить, что кислотные мономеры могут образовывать с молекулой цефотаксима комплексы в наибольшем соотношении, чем основные и нейтральные, из-за наличия карбоксильной функциональной группы.

**РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ А-, В-, С-ТИПОВ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КРАХМАЛА
В РЕЗУЛЬТАТЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

Доме К.В.^(1,2), Подгорбунских Е.М.⁽²⁾, Бычков А.Л.⁽²⁾, Ломовский О.И.⁽²⁾

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

⁽²⁾ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

Крахмал является биовозобновляемым и биоразлагаемым источником сырья для химической, пищевой, бумажной и фармацевтической промышленности.

Механическая обработка растительных полимеров в специальных энергонапряжённых мельницах-активаторов позволяет получить реакционноспособные продукты. В случае крахмала обработка приводит к уменьшению размера частиц и увеличению доли аморфной фазы, что, например, позволяет изменять гелеобразующие и пастообразующие свойства. Так как механохимические процессы чрезвычайно энергозатратные, актуален вопрос оптимизации энергоэффективности механического разупорядочения кристаллической структуры крахмала.

В работе изучено влияние механической обработки в планетарной шаровой мельнице на аморфизацию крахмала в зависимости от типа его кристаллической структуры. Показано, что при увеличении продолжительности механического воздействия возможно получить образец как с различной степенью кристалличности, так и полностью аморфизованный. Были измерены потребляемая мощность и затраченная на механическую обработку энергия. Значение затраченной энергии на аморфизацию образцов крахмала зависит от типа его кристаллической структуры. Самое низкое значение было получено при обработке картофельного крахмала (В-тип), а самое высокое – тапиокового (С-тип). Для описания кинетики процесса аморфизации рассчитаны эффективные константы скорости, которые зависят от типа кристаллической структуры крахмала. Наибольшее снижение степени кристалличности крахмала в результате механического воздействия и наибольшее значение константы скорости реакции обнаружено у тапиокового крахмала, который относится к С-типу. Таким образом, механическая обработка крахмала А-, В- и С-типов в планетарной шаровой мельницей в различных условиях позволяет изменить степень кристалличности, что расширяет их возможности применения в промышленности. Снижение степени кристалличности позволяет получить более реакционноспособный продукт с улучшенными механическими свойствами, который востребован в современной биотехнологии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-10074).

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ
НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА МАСЛО- И БЕНЗОСТОЙКОСТЬ
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ
БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И АБС-ПЛАСТИКА**

Вольфсон С.И., Хасанова А.Д., Егоров А.С., Хусаинов А.Д., Шабалина А.О.

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

Термопластичные вулканизаты (ТПВ) – это класс уникальных полимерных композиционных материалов, одновременно обладающих свойствами эластомеров (эластичность, прочность) и термопластов (формуемость, способность к многократной переработке). По сравнению с традиционной технологией резинового производства, технология изготовления ТПВ предусматривает совмещение стадии смешения термопласта с эластомером и энергоемкой стадии вулканизации каучуковой фазы, что позволяет до минимума сократить время изготовления материала и занимаемые оборудованием производственные площади.

В настоящее время широко используются термоэластопластичные материалы на основе бинарных смесей полиолефинов (полипропилен, полиэтилен, полиамиды, поливинилхлорид) и олефиновых (этиленпропиленовые двойные и тройные) каучуков. Одновременно расширяются исследования по получению масло- и бензостойких материалов на основе диеновых (бутадиен-стирольный, бутадиен-нитрильный и др.) каучуков.

В связи с тем, что использовании таких распространенных наполнителей, как технический углерод, мел и т.д. ухудшают свойства ТПВ, целью данной работы явилось исследование влияния модифицированного технического углерода на масло- и бензостойкость термопластичных вулканизатов полученных на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука (БНКС-28АМН) и АБС-пластика. В качестве наполнителей использовали модифицированный технический углерод, разработанные компанией ООО «ПКФ АЛЬЯНС», которые представляли собой: наполнитель 1 – это фторированный технический углерод, модифицированный фуллеренами (размер частиц 48,6 мкм); наполнители 2 и 3 – это фторированный техническим углеродом, (размер частиц 43,7 и 84,7 мкм, соответственно).

При разработке ТПВ с полярным каучуком предполагалось обеспечить материалу удовлетворительную устойчивость к действию таких жидких агрессивных сред, как масла и топлива. Исследования масло- и бензостойкости ТПВ проводили в 5 различных средах: моторное масло, стандартной масло СЖР - 1, гидравлическое масло, бензин АИ – 92 при температурах 23 и 120 °С в течение 72 ч. Согласно результатам полученным в ходе исследований следует, что использование наполнителей 1 и 2 в ТПВ, с дозировкой 3 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука, приводит к увеличению стойкости в жидких агрессивных средах по сравнению с ненаполненными образцами.

**УСТАНОВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПОЛИАЛЮМОСИЛИКАТОВ ДЕНДРИМЕРНОЙ
МОРФОЛОГИИ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ
НА АЛЮМИНИЕВЫХ ОСНОВАНИЯХ
ПОСРЕДСТВОМ 3D АЭРОЗОЛЬНОЙ ПЕЧАТИ**

Иванов А.А.⁽¹⁾, Чермошенцева А.С.⁽²⁾

⁽¹⁾ Томский университет систем управления и радиоэлектроники
634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 40

⁽²⁾ Московский государственный технический университет
105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, стр. 1

В настоящее время активно развивается новая область химии высокомолекулярных соединений, связанная с синтезом и изучением свойств функциональных неорганических полимерных материалов различного строения.

Интерес к данному классу неорганических полимеров вызван большим набором синтетических возможностей, обеспечивающих обширный комплекс создаваемых химических структур, а также высокой стойкостью к воздействию агрессивных сред, глубокого вакуума, высоких давлений и температур. Введение в полиалюмосиликатные системы функциональных групп различного назначения позволяет получать высокоупорядоченные системы с заранее заданной химической структурой, реакционной способностью в различных по своей химической природе растворителях, которые обладают рядом специальных свойств, отличающихся от известных в настоящее время неорганических полимеров.

Целью данной работы является установление закономерностей процессов поликонденсации полиалюмосиликатов дендримерной морфологии применяемых для формирования диэлектрических слоев печатных плат на алюминиевых основаниях посредством 3D аэрозольной печати.

Особый интерес представляет синтез полиалюмосиликатов с использованием золь-гель технологии, позволяющей на стадии синтеза управлять химической природой материала, тем самым задавая необходимые свойства готовым материалам. Преимуществом золь-гель метода является возможность контроля физико-химических свойств получаемого материала, что в свою очередь позволяет варьировать некоторыми физико-химическими закономерностями образования полимерной структуры. Разработанная нами структурно-химическая концепция позволила получать диэлектрические керамические слои печатных плат с необходимыми свойствами, задаваемыми непосредственно в процессе 3D аэрозольной печати. При нанесении полиалюмосиликатов на алюминиевые основания посредством 3D аэрозольной печати изучено влияние генерации аэрозоля на поликонденсационные процессы происходящие в процессе образования полимерной структуры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11018\19.

**ПОЛИАЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ
В КАЧЕСТВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ
ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ НА АЛЮМИНИЕВЫХ ОСНОВАНИЯХ,
ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ 3D АЭРОЗОЛЬНОЙ ПЕЧАТИ**

Иванов А.А.⁽¹⁾, Чермошенцева А.С.⁽²⁾

⁽¹⁾ Томский университет систем управления и радиоэлектроники
634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 40

⁽²⁾ Московский государственный технический университет
105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, стр. 1

Повсеместно применяемые неметаллические покрытия в значительной мере достигли своего предела параметрического улучшения. Вместе с тем, развитие современной отрасли микроэлектроники требует создания материалов, надежно работающих в различных условиях эксплуатации, в т.ч. в космическом пространстве. Решить эту задачу можно применением новых материалов, предлагаемых в работе в совокупности с традиционными материалами.

Так, целью работы является синтез наполненных полиалюмосиликатов (НПАС), используемых в качестве керамических диэлектрических покрытий печатных плат на алюминиевых основаниях, наносимых посредством 3D аэрозольной печати.

Трудность формирования гомогенной микроструктуры покрытий классическими методами привела к необходимости разработки новых методов синтеза таких материалов, которые можно осуществить в два этапа: сначала выбрать прекурсоры в качестве исходных соединений, затем применить методы, позволяющие в процессе превращений прекурсоров получить наноразмерные структурные единицы фазы и заданный стехиометрический состав. Получение таких покрытий можно достичь золь-гель методом, который включает процесс трехмерной поликонденсации гель-прекурсора посредством сшивания металлооксополимерных молекул в растворах (химически контролируемая поликонденсация).

Выбор прекурсоров для синтеза НПАС основывался на возможности:

- априорного расчета степени заполнения исходной системы соединений с известной или смоделированной гипотетической молекулярной геометрией, состоящей из необходимых компонентов конечного целевого продукта;
- определения числа и типов возможных межмолекулярных взаимодействий;
- выбора наиболее перспективных прекурсоров.

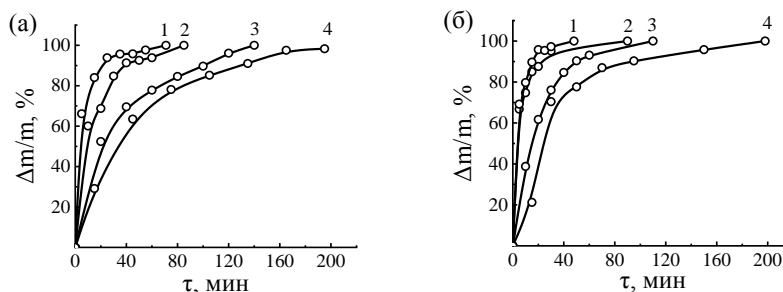
Так, в работе синтезированы мономерные порошки-прекурсоры посредством допирования и гель-прекурсоры на основе полиалюмосиликатов с использованием золь-гель метода. Введение мономерных порошков-прекурсоров в гель-прекурсоры проводили механохимическим смешением с последующей ультразвуковой обработкой.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11018\19.

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КАТИОНИТА КУ-2×8
РАСТВОРОМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА***Козлова М.М.⁽¹⁾, Марков В.Ф.^(1,2), Маскаева Л.Н.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19⁽²⁾ Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22

В процессе эксплуатации атомных электростанций накапливаются значительные количества малоактивных отработанных ионообменных смол. В настоящее время для их утилизации применяют технологии, характеризующиеся высокими экономическими затратами. К перспективному окислительному методу утилизации отработанных смол можно отнести процесс Фентона, заключающийся в совместном действии пероксида водорода H_2O_2 и катализатора соли железа(II).

В данной работе исследована кинетика окислительной деструкции катионита КУ-2×8 с использованием реакции Фентона. Разложение катионообменной смолы проводили 10% и 20% водным раствором H_2O_2 с добавлением 0.001–0.005 ммоль/л сульфата железа(II) в диапазоне температур 323–348 К. Установлено, что наибольшее влияние на скорость окисления катионита оказывает температура процесса (см. рисунок). Увеличение концентрации H_2O_2 или $FeSO_4$ при определенной температуре значительно не ускоряет процесс разложения катионита.



Кинетические кривые относительной потери массы катионита КУ-2×8 в 10% (а) и 20% (б) растворе H_2O_2 с добавлением 0.003 ммоль/л $FeSO_4$ при температуре, К: 348 (1), 343 (2), 333 (3), 323 (4)

При определении скорости гетерогенной реакции окисления катионита учтена шарообразная форма гранул сорбента. По уравнению реакции первого порядка графическим методом определены константы скорости реакции. С повышением температуры наблюдается закономерный рост константы в 3–12 и в 3–6 раз при окислении в 10% и 20% H_2O_2 соответственно. При увеличении концентрации $FeSO_4$ константа возрастает в 1.2–3.0 раза. Значения энергии активации реакции находятся в пределах 60.9–102.4 кДж/моль и 40.9–67.1 кДж/моль при окислении в 10% и 20% H_2O_2 соответственно, что свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С БУТАДИЕНОМ МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Кузнецов И.О., Кузнецов Д.Н.

Российский государственный университет
117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1

Полистирол, а также его сополимеры с бутадиеном являются одними из наиболее распространенных видов сырья для производства товаров бытового назначения, в строительстве, в медицинской и пищевой промышленности.

В последнее время участились случаи ввоза на территорию РФ импортных сополимеров стирола с бутадиеном, которые имеют различную таможенную пошлину, в соответствии с товарной номенклатурой внешней экономической деятельности евразийского экономического союза (ТН ВЭД ЕАЭС), под видом чистого полистирола, который не облагается таможенными пошлинами.

В соответствии с вышесказанным задача разработки аналитической методики количественного определения массовой доли звеньев стирола и бутадиена в сополимере является актуальной и своевременной. Для решения изложенной задачи в настоящее время применяют ИК-спектроскопию, которая не обладает высокой точностью и длительна в исполнении.

Целью настоящей работы является разработка аналитической методики количественного определения массовой доли звеньев стирола и бутадиена в сополимере методом ЯМР-спектроскопии. Исследования проводились на спектрометре BrukerAvance III 600 MHz с датчиком ВВО и программным обеспечением TopSpin версии 3.5. В качестве стандартов использовали образцы полистирола и полибутадиена полученные на разных катализаторах, а также стандарт бутадиен-стирольного каучука, с содержанием стирола 45 масс.%. Анализ проводился в растворе $CDCl_3$.

Анализ состава сополимеров/каучуков проводился методом ЯМР-спектроскопии на ядрах 1H и ^{13}C , а также используя двумерные спектры, снятые в условиях эксперимента: COSY, HSQC и HMBC. В расчетах учитывалось влияние разного типа полимеризации бутадиена (1,4-цис, 1,4-транс, 1,2-) на ЯМР-спектры.

На основе полученных данных была создана расчетная модель для определения количественного соотношения мономерных звеньев стирола и бутадиена.

В результате проведенных исследований, было установлено, что метод ЯМР-спектроскопии позволяет с большой точностью определять количество мономерных звеньев стирола и бутадиена, что позволяет правильно классифицировать товар по ТН ВЭД ЕАЭС.

СОРБЦИЯ АМИНОКИСЛОТ АМИНОКАРБОКСИЛЬНЫМ ИОНООБМЕННИКОМ

Кухта Г.О.⁽¹⁾, Кульченко Е.А.⁽¹⁾, Астапов А.В.⁽¹⁾, Перегудов Ю.С.⁽²⁾

⁽¹⁾ Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия»
394064, г. Воронеж, ул. Старых Большевиков, д. 54 а

⁽²⁾ Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19

Ионообменные процессы на синтетических сорбентах как метод избирательного выделения, очистки и разделения аминокислот в настоящее время применяются во многих отраслях пищевой и фармацевтической промышленности.

Целью настоящей работы было изучение сорбции аспарагиновой кислоты (Asp) и валина (Val) на аминокарбоксильном полиамфолите АНКБ-35 и установление влияния растворителя на равновесные характеристики процесса. Для решения этой задачи применялись сорбционный, изопиестический, дериватографический и калориметрический методы.

Сорбционным методом установлено, что взаимодействия анионов аминокислот с депротонированной формой АНКБ-35 не наблюдается, сорбция происходит если аминокислоты находятся в виде цвиттерионов. Изотермы сорбции Asp[±] и Val[±] имеют сложный вид, что позволяет предположить протекание нескольких процессов: ионного обмена и сорбат-сорбатного взаимодействия.

Увеличение концентрации внешнего раствора аминокислот приводит к резкому росту количества цвиттерионов в фазе сорбента. При увеличении степени заполнения возрастает коэффициент распределения цвиттерионов аминокислот в фазе ионита.

Изопиестические и дериватографические исследования показали наличие в ионообменнике молекул воды различной степени связанности. Количество воды, участвующей в ближней гидратации, в аминокислотных формах уменьшается по сравнению с депротонированной формой АНКБ-35 в 1,6 раза, что вызвано дегидратацией функциональных групп ионообменника. Аминокислотные формы ионита содержат большое количество воды, участвующей в образовании дополнительных промежуточных гидратных слоев, особенно аспарагиновая форма. В тоже время слабосвязанной воды в аминокислотных формах ионита содержится меньше, по сравнению с исходной формой.

Из микрокалориметрических исследований рассчитаны энтальпии процессов сорбции Val[±] и Asp[±]. Тепловой эффект этого процесса складывается из нескольких параллельных процессов: ионного обмена, дегидратации функциональных групп ионита и цвиттерионов аминокислот, пространственных эффектов и различных дополнительных взаимодействий в системе. При небольших концентрациях аминокислот в фазе ионита протекают преимущественно ионообменные взаимодействия. Для Asp[±]-формы наблюдается экзотермический эффект реакции. Для Val[±]-формы эндотермический, обусловленный преобладанием процессов дегидратации, вызванных гидрофобностью валина.

**ПГМГ-ГХ КАК ИНИЦИАТОР ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ
В ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОМ РАСТВОРЕ
НА ОСНОВЕ L-ЦИСТЕИНА И АЦЕТАТА СЕРЕБРА**

Кучурова А.К., Адамян А.Н., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.

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

ПГМГ-ГХ - катионный полиэлектролит, обладающий уникальным сочетанием физико-химических и биоцидных свойств, позволяющий этому полимеру применяться практически во всех сферах народного хозяйства. Полученные гидрогели могут обладать широким спектром свойств: антибактериальными, противогрибковыми, цитостатическими. Гидрогели могут использоваться также как биоцид и дезинфицирующее средство в широком диапазоне pH. Авторы работы обнаружили гелеобразование в низкоконцентрированных водных растворах (~0.01%) на основе аминокислоты L-цистеина (L-Cys), ацетата серебра и полигексаметиленгуандин гидрохлоридом (ПГМГ-ГХ). В настоящей работе получены гидрогели в разном концентрационном диапазоне в две стадии. На первой стадии получен цистеин-серебряный раствор, на второй стадии получен гидрогель при добавлении раствора ПГМГ-ГХ разной концентрации. При этом в системе не требуется добавление соли-электролита.

Процессы самоорганизации в системах исследовали с помощью методов УФ- и ИК-спектроскопии, pH-метрии, сканирующей электронной микроскопии. Обнаружено, что в ЦСР даже при концентрации L-цистеина 0,6 мМ происходит формирование супрамолекулярных цепочек, о чем свидетельствует появление через некоторое время в электронном спектре образца полос поглощения с максимумами 314 и 394 нм. Применение в качестве инициатора гелеобразования ПГМГ-ГХ согласно данным УФ спектроскопии приводит к существенным изменениям в электронной конфигурации супрамолекулярных фрагментов. При добавлении ПГМГ-ГХ в ЦСР исчезают обе полосы поглощения с максимумами 314 нм и 394 нм и появляется новая полоса поглощения с максимумом 354 нм. Так, УФ полосы поглощения 314 и 394 нм отвечают за формирование супрамолекулярных цепочек (--Ag-S(Cys)--Ag-S(Cys)--)_n и пространственной гель-сетки, а полоса 354 нм, возможно за распад супрамолекулярных цепей и образование из фрагментов супрамолекулярных цепей комплексов с ПГМГ-ГХ. При этом pH системы изменяется в зависимости от концентрации добавленного ПГМГ-ГХ от 3,98 до 4,21. Исследование системы продолжается.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00146 мол_а) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ ПОЛОКСАМЕРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ТЕХНОЛОГИИ
МЯГКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ**

*Маркеев В.Б.⁽²⁾, Лунин В.А.^(1,2), Кривошепов А.Ф.⁽¹⁾,
Блынская Е.В.⁽²⁾, Аджиенко В.В.⁽²⁾*

⁽¹⁾ Российский химико-технологический университет
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

⁽²⁾ Научно-исследовательский институт фармакологии
125315, г. Москва, ул. Балтийская, д. 8

Проведено исследование реологических свойств водных растворов полоксамеров (сополимеров полиэтиленоксида и полипропиленоксида), различающихся соотношением оксиэтиленовых и оксипропиленовых мономерных звеньев и их расположением в составе макромолекул при различных температурах. Исследовали 2 образца полоксамера – 188 и 407. Полоксамер 188 при близких значениях молекулярной массы имеет более высокое содержание оксиэтиленовых мономерных звеньев по сравнению с полоксамером 407.

Растворы полоксамера 188 во всем исследуемом температурном интервале (10-50 °С) представляют собой ньютоновские жидкости. Растворы полоксамера 407 в области низких значений температур (10-25 °С) представляют собой низковязкие жидкости, с повышением температуры от 25 до 40 °С происходит увеличение вязкости до формирования прочного геля, что связано с действием дисперсионных сил между метиленовыми группами оксипропиленовых звеньев. Дальнейшее повышение температуры свыше 40 °С влечет за собой снижение вязкости, что обусловлено дезагрегацией макромолекул. Путём изменения соотношения оксиэтиленовых и оксипропиленовых звеньев (подбора марки полоксамера) и его концентрации можно достичь образования геля в температурном режиме его эксплуатации. Этот аспект играет большую роль для использования данного полимера в технологии мягких лекарственных форм.

Для оценки влияния вспомогательных веществ на реологические свойства геля был выбран раствор с процентным содержанием полоксамера 407 18%, так как максимум значения вязкости для него наблюдается при 35 °С, что соответствует средней температуре кожи человека.

Установлено, что добавление таких веществ, как глицерин и пропиленгликоль, в количестве 10% не оказывает существенного влияния на значения вязкости.

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РЯДА ФАКТОРОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ЭМУЛЬСИЙ КАК ОСНОВЫ СИСТЕМ
ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ**

Никишаева Д.М.⁽¹⁾, Седякина Н.Е.⁽²⁾

⁽¹⁾ Российский химико-технологический университет
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

⁽²⁾ Первый Московский государственный медицинский университет
119991, г. Москва, ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2

В настоящее время появляется большое количество новых более эффективных лекарств, в связи с этим возрастает актуальность методов, с помощью которых биологически активное вещество может быть доставлено в организм. Двойные эмульсии являются очень перспективными для создания на их основе систем контролируемой доставки лекарственных веществ. Они могут включать биологически активное вещество в масляную или водную фазу, обеспечивая его контролируемое высвобождение в организме. Такие системы защищают включенные вещества от разрушения, в некоторых случаях усиливают действие лекарственных веществ, а также служат основой для получения полимерных носителей биологически активных веществ.

В данной работе разработана методика и подобраны условия получения эмульсии вода/масло/вода, которая в дальнейшем использовалась для синтеза систем доставки лекарственных веществ на основе хитозана.

Для выбора условий получения двойной эмульсии было изучено влияние различных факторов на реологические свойства системы: концентрация ПАВ (ПГ-3-ПР), концентрация со-ПАВ (глицерин, этиловый спирт), природа масляной фазы (парафиновое масло, кукурузное масло, изопропилмириститат, подсолнечное масло), соотношение масляной (обратная эмульсия) и водной (раствор хитозана) фаз. Были получены реологические характеристики (кривые течения и эффективной вязкости) эмульсий. Показано, что вязкость исследуемых образцов варьировалась в диапазоне от 1,1 до 1,9 Па·с.

Исходя из результатов проведенного исследования были выбраны условия приготовления обратной и двойной эмульсии (3% масс. ПГ-3-ПР, подсолнечное масло в качестве масляной фазы, 4% глицерина, соотношение вода/масло/вода 0,12:0,03:0,85), на основе которых получали хитозановые частицы с узким распределением по размерам и среднечисленным диаметром 1,5 мкм.

**НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭЙКОЗАНА И ПОЛИМЕРОВ,
ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА***Никишин И.И.⁽¹⁾, Малахов С.Н.⁽²⁾, Ярышева А.Ю.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Московский государственный университет

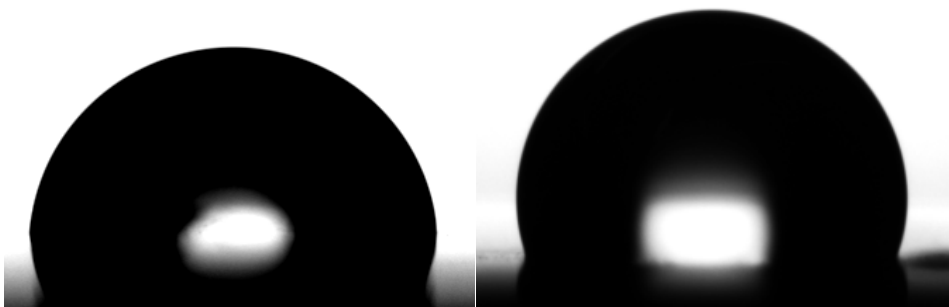
119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1

⁽²⁾ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

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

Деформация полимерных пленок в физически активных жидких средах (ФАЖС) по механизму крейзинга сопровождается формированием фибриллярно-пористой структуры с размерами пор и фибрилл нанометрового уровня и объемной пористостью до 60%. При реализации крейзинга в ФАЖС, содержащих растворенные вещества, происходит заполнение пористой структуры ФАЖС и вводимой целевой добавкой. После удаления жидкой среды полимерные пленки с введенным веществом-добавкой представляют собой нанокompозит на полимерной основе.

В данной работе с использованием явления крейзинга были получены нанокompозиты полипропилена (ПП) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с содержанием эйкозана до 12%. Исследована смачиваемость поверхности полученных композитов (см. рисунок).



Капля воды на поверхности ПЭТФ (а), ПЭТФ с эйкозаном (б)

Установлено, что введение эйкозана позволило увеличить краевой угол смачивания ПЭТФ от 82 градусов (исходная пленка) до 103 градусов (ПЭТФ-эйкозан), ПП от 96 (исходная пленка) до 120 градусов (ПП-эйкозан). Таким образом, использование явления крейзинга позволяет получить полимерные композиты с эйкозаном и является эффективным способом модификации свойств полимерной поверхности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №18-03-00507_а.

ГИДРАТАЦИЯ АМИНОКАРБОКСИЛЬНОГО ИОНООБМЕННИКА В РАЗЛИЧНЫХ ИОННЫХ ФОРМАХ

Поздняков П.А.⁽¹⁾, Астапов А.В.⁽¹⁾, Перегудов Ю.С.⁽²⁾

⁽¹⁾ Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия»
394064, г. Воронеж, ул. Старых Большевиков, д. 54 а

⁽²⁾ Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19

Ионы переходных металлов, такие как Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} присутствуют в природных, а также в сточных водах многих производств, поэтому актуальным является исследование условий их извлечения. Одним из факторов определяющих селективность ионного обмена, является состояние воды в ионообменнике.

Целью настоящей работы было исследование гидратации аминокарбоксильного ионита АНКБ-35 в различных ионных формах (Na^+ , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+}). Исследование проводилось изопиестическим и дериватографическим методами.

Полученные изотермы сорбции паров воды в диапазоне активностей от 0,111 до 0,980 имеют S-образный вид. Каждая изотерма может быть разделена на три участка, что свидетельствует о разном механизме взаимодействия молекул воды с ионообменником. При низкой активности паров наблюдается резкое увеличение сорбции воды. Это связано с гидратацией функциональных групп ионообменника и противоионов. При этом возникает монослой адсорбированных молекул воды, который в свою очередь притягивает дополнительные молекулы воды, образующие последующие слои.

Установлено, что наиболее сильно набухает натриевая форма ионита, что обусловлено максимально возможным содержанием осмотически активных частиц в фазе ионита. Насыщение ионообменника ионами переходных металлов приводит к значительному уменьшению количества поглощенной воды по сравнению с натривой формой. Это можно объяснить тем, что ионы переходных металлов поглощаясь ионитом, играют роль дополнительного сшивающего агента, что вызывает помимо дегидратации функциональных групп, сжатие полимерной матрицы и вытеснение значительного количества слабосвязанных молекул воды.

По содержанию слабосвязанной воды, которая составляет основную часть всей гидратной воды в ионите, данные формы могут быть расположены в ряд $\text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} \approx \text{Mn}^{2+} < \text{Na}^+$, обратный емкости ионита по данным металлам.

Из полученных изопиест были вычислены значения свободной энергии гидратации.

Наибольшие изменения ΔG гидратации наблюдаются во всех случаях при сорбции первых двух – трех моль воды, когда взаимодействие вода - активные центры наиболее интенсивно. Последующие молекулы воды поглощаются с меньшими энергетическими затратами, что выражается в плавном изменении величин ΔG гидратации.

СПОСОБ РАЗРУШЕНИЯ УСТОЙЧИВЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Романова Ю.Н.^(1,2), Мусина Н.С.⁽²⁾, Марютина Т.А.⁽²⁾

⁽¹⁾ Российский химико-технологический университет
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

⁽²⁾ Институт геохимии и аналитической химии РАН
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19

Для увеличения нефтеотдачи пластов и интенсификации добычи тяжелых высоковязких нефтей используются различные реагенты, присутствие которых приводит к образованию стойких водонефтяных эмульсий. Для их разрушения на стадии подготовки нефти применяют реагенты-деэмульгаторы, приводящие к образованию промежуточных эмульсионных слоев, представляющих собой высокоустойчивые водонефтяные эмульсии, в которых межфазные границы стабилизированы помимо смолисто-асфальтеновых веществ, содержащихся в большом количестве в добываемой тяжелой высоковязкой нефти, различными механическими примесями, сульфидом железа и гелеобразными ассоциатами. Причиной образования гелеобразных ассоциатов в таких эмульсиях считается применение большого количества неионногенных ПАВ – блоксополимеров окисей этилена и пропилена.

В настоящее время высокоустойчивые гельсодержащие водонефтяные эмульсии практически невозможно разрушить известными способами, в связи с чем, их относят к отходам производства, требующим проведения утилизации.

В настоящей работе авторами предложен способ разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий, содержащих в своем составе «гель». Экспериментальные исследования проводились на образцах промысловых водонефтяных эмульсий с содержанием воды более 50 % масс и с содержанием «геля» от 8 до 25 % масс.

Предлагаемый способ заключается в добавлении к эмульсии суспензии нанопорошка на основе алюминия в полярном растворителе (не более 10 % масс) с последующей обработкой смеси ультразвуком с частотой излучения 24 кГц и мощностью 1 кВт в проточном режиме. Для разделения обработанной смеси на фазы применяли центрифугирование в течение 10 минут или использовали отстаивание в течение суток. После разделения остаточное содержание воды в нефтяной фазе составило менее 1 % масс. Для каждого образца эмульсии в зависимости от содержания «геля» была подобрана скорость прокачивания – чем меньше содержание «геля», тем выше скорость.

При этом ультразвуковое воздействие с добавлением суспензии оказывает комплексное влияние на бронирующие оболочки и «гель», содержащийся в эмульсиях. Полярный растворитель способствует расщеплению высокомолекулярных соединений, что приводит к разрушению гелеобразной фазы.

Предлагаемый способ может стать основой для создания технологии разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий с целью внедрения в технологические процессы промышленной подготовки нефти.

БИОСОВМЕСТИМЫЕ НАНО- И МИКРОДИСПЕРСИИ АСПАРАГИНАТА ХИТОЗАНА

Сбитнева С.В.⁽¹⁾, Луговицкая Т.Н.⁽²⁾, Шиповская А.Б.⁽¹⁾

- ⁽¹⁾ Саратовский национальный исследовательский государственный университет
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83
⁽²⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Разработанные в настоящее время способы получения нано(микро)частиц хитозана базируются, преимущественно, на коацервации/осаждении, распылительной сушке в сверхкритических условиях, ионотропном гелеобразовании и др. Данные методы многостадийны, сложны в аппаратурном оформлении и предполагают использование не разрешенных для медико-фармацевтических приложений реагентов. Все это может оказывать негативное влияние на биохимические свойства готового продукта и ограничивать его применение в медицинской практике.

Нами предлагается способ получения нано- и микродисперсий хитозана, основанный на сверхбыстром фазовом переходе типа жидкость–кристалл в растворах этого полимера в особенном растворителе – биологически активной *L*-аспарагиновой кислоте (*L*-Asp), участвующей в процессах синтеза протеинов и гликогена живого организма. Использовали хитозан производства ЗАО «Био-прогресс» (г. Щелково) и *L*-Asp – ЗАО «Биоамид» (г. Саратов), на основе которых получали растворы с концентрацией полимера $C_{\text{ХТЗ}} = (0.2-1.8) \cdot 10^{-2}$ М и концентрацией кислоты $(1.5-3.0) \cdot 10^{-2}$ М при мольном соотношении [-NH_2 : Asp] = 0.07-0.60 и в последствии нано- и микродисперсии аспарагината хитозана. В отдельной серии опытов исследовали влияние сильного электролита NaCl на размер частиц сформированных дисперсий, который измеряли на анализаторе Litesizer TM⁵⁰⁰. Цитотоксичность и биосовместимость оценивали *in vitro* на модели клеточной линии человеческих фибробластов.

В результате проведенных исследований установлено:

- гидродинамический диаметр формирующихся в водной дисперсии частиц аспарагината хитозана зависит от концентрации полимера в исходном растворе, при $C_{\text{ХТЗ}} \leq 0.5 \cdot 10^{-2}$ М образуются наночастицы размером до 600 нм, при более высокой $C_{\text{ХТЗ}}$ – микрочастицы размером до 1.7 мкм;
- дисперсии частиц устойчивы в течение 48 час, затем наблюдается их агрегация и седиментация;
- введение соли NaCl снижает гидродинамический диаметр частиц в среднем на 70% и значительно повышает агрегативную устойчивость полимерной дисперсии;
- нано и микрочастицы аспарагината хитозана не цитотоксичны и биосовместимы, поскольку не угнетают рост клеточной культуры человеческих дермальных фибробластов;
- кроме того, присутствие в ростовой среде аспарагината хитозана значительно ускоряет рост клеточной популяции фибробластов.

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИЭФИРА НА КРИТИЧЕСКОЕ
ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЛИТЬЕВЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ***Третьяков К.Э.⁽¹⁾, Шарипова А.Г.⁽²⁾, Трубачева Л.В.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1⁽²⁾ ООО НПФ «Полипласт»
426065, г. Ижевск, ул. Автозаводская, д. 7

Работоспособность и ресурс изделий из полиуретанов с металлической или полимерной арматурой в значительной степени зависит от прочности адгезионного шва. Известно, что в полиуретановых композициях полярные NCO-группы обладают неплохим адгезионным потенциалом, особенно если субстратом выступают высокоэнергетические поверхности металлов. Однако на практике редко удается добиться высокой прочности соединения полиуретан-металл без применения специальных подслоев – адгезивов и тщательной подготовки поверхности субстрата.

Изучение адгезии не может проводиться отдельно от изучения явлений смачиваемости и краевого угла смачивания. Согласно теории Зисмана, существует взаимосвязь между критическим натяжением смачивания и химической структурой полимера. Клей самопроизвольно смачивает поверхность, когда его поверхностная энергия меньше поверхностной энергии субстрата, на которую он наносится. Таким образом, дополнительным критерием качественной адгезии и способности смачивать будет то обстоятельство, что для самопроизвольного смачивания и качественной адгезии необходимо выбирать клей с поверхностной энергией меньше, чем критическое поверхностное натяжение смачивания субстрата, на который он наносится.

Критическое поверхностное натяжение находили из зависимости краевого угла смачивания стандартных веществ от поверхностного натяжения вещества капли. Прочность связи с металлом определяли согласно ГОСТ 411. В качестве адгезивов были исследованы наиболее применяемые в России Силбонд 49 СФС, Тиксон 406 и Лейконат.

На основании проведенных исследований установлено, что увеличение молекулярной массы полиэфира приводит к увеличению критического поверхностного натяжения полиуретана и, как следствие, ухудшению прочности связи металл – клей – полиуретан. Замена простого полиэфира на сложный закономерно приводит к уменьшению критического поверхностного натяжения и увеличению прочности связи металл – клей – полиуретан.

Сравнительный анализ полиуретанмочевин и полиуретановых систем, отвержденных гидроксилсодержащими отвердителями, показал, что наличие когезивно-насыщенных мочевиновых групп приводит к увеличению прочности связи металл – клей – полиуретан и уменьшению критического поверхностного натяжения. А из исследованных клеев лучшими адгезионными свойствами обладает Силбонд 49 СФС.

**НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ГУБОК МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ
НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ
С ВКЛЮЧЕНИЕМ ФУРАЦИЛИНА И ХЛОРГЕКСИДИНА**

Шахов А.А., Кудрявцева Т.Н., Грехнева Е.В., Ефанов С.А.

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

Гемостатические средства являются необходимым компонентом в области хирургии, одним из таких средств являются гемостатические губки на основе полимеров, а именно натриевой карбоксиметилцеллюлозы, что обусловлено отсутствием токсичности и биосовместимостью как самого полимера, так и продуктов его распада. Губки данного типа имеют широкую вариативность состава при их производстве, так как полимерная композиция является удобным носителем активных веществ.

В условиях хирургической и медицинской практики существует очевидный запрос на использование антисептических средств, поэтому наложение гемостатической губки с антисептическими свойствами представляет собой логичное и практичное решение. Полимерная композиция с антисептиком в своём составе является примером того, как можно привнести дополнительные свойства в гемостатическое средство.

Нами была разработана рецептура полимерных композиций на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) с добавлением широко используемых антибактериальных препаратов - фурацилина и хлоргексидина и изготовлены образцы губок с последующим исследованием их физических свойств. Доказано, что в условиях лиофильной сушки из растворов Na-КМЦ, фурацилина и хлоргексидина могут быть получены губки, обладающие способностью к регулируемой биодеградации, а также достаточной прочностью и упругостью.

Исследовано влияние на свойства губок (коэффициент набухания, общая пористость, объём пор и другие свойства) таких факторов, как содержание в композиции фурацилина и хлоргексидина, а также кросс-линкеров в виде органических кислот и альгината кальция. Установлено, что введение кросс-линкера уменьшает эластичность получаемой губки, особенно в случае альгината кальция, который, однако, увеличивает общую пористость и коэффициент набухания губки.

Предварительные исследования показывают, что губки с добавлением фурацилина имеют больший, в сравнении с аналогичными губками с хлоргексидином, объём пор и пористость, однако коэффициент набухания у таких губок уменьшается.

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОЗОЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ В ИММУНОХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Ширяева К.С.⁽¹⁾, Кривошепов А.Ф.⁽¹⁾, Мешандин А.Г.⁽²⁾

⁽¹⁾ Российский химико-технологический университет
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

⁽²⁾ Московский государственный технический университет
105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, стр. 1

Одной из основных причин смертности человечества являются онкологические заболевания, поэтому выявление раковых опухолей на ранних стадиях. заболевания является важнейшим аспектом в борьбе с онкологией. При возникновении злокачественной опухоли, в организме человека появляются специфические белки – онкомаркеры. Обнаружение данных белков позволяет своевременно начать лечение. Одним из экспресс-методов выявления наличия онкомаркеров в биологических жидкостях человека, является использование гидрозольных диагностикумов. Целью настоящей работы являлось получение модифицированных гидрозолей гидроксида железа (III) и исследование возможности их использования в иммунохимическом анализе онкомаркеров.

Была разработана методика синтеза высококонцентрированных, агрегативно устойчивых гидрозолей гидроксида железа (III) методом пептизации по реакции (1) с применением в качестве электролита-зарядчика триполифосфата натрия и в качестве стабилизатора поливинилпирролидона.



Коллоидно-химические характеристики золей представлены в таблице.

Коллоидно-химические характеристики золей

Концентрация, % масс.	Диапазон устойчивости, рН	Гидродинамический радиус частиц, нм	Электрокинетический потенциал, мВ
0,35	5,0-9,5	18	+10

Полученные таким способом гидрозоли полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к гидрозольным препаратам, используемым в качестве диагностикумов в иммунохимическом анализе. Они агрегативно устойчивы в диапазоне значений рН, соответствующих биологическим жидкостям человека (моча, кровь, плазма) имеют интенсивную красно-коричневую окраску, методика их получения достаточно проста. При адсорбционном модифицировании поверхности частиц белками антител золи сохраняют свою агрегативную устойчивость. При введении в такие гидрозоли жидкостей, содержащих онкомаркеры, последние, взаимодействуя с белками антител связывают частицы золя, вызывая их седиментацию. Таким образом, ходе исследования была подтверждена возможность использования, полученного гидрозольного препарата в иммунохимическом анализе.

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
КАТИОННЫХ ПАВ НА ОСНОВЕ 2-ДИМЕТИЛАМИНОЭТАНОЛА***Ярмак Д.В.*Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Настоящая работа посвящена синтезу катионных ПАВ из класса ЧАС на основе 2-диметиламиноэтанола (ДМАЭ) с последующим определением критической концентрации мицеллообразования (ККМ), размера частиц в разных температурных условиях и точки Крафта с целью установления оптимальных условий для практического использования ПАВ.

Четвертичные соли сложного эфира 2-диметиламиноэтанола получены кватернизацией алкилгалогенидами (в данной работе – 1-бромбутаном) с использованием абсолютного ацетона в качестве растворителя в течение 4-5 часов при 60-70°C. Сложный эфир ДМАЭ получен азеотропной этерификацией аминок спирта лауриновой кислотой при 150-160°C в течение 4 часов. Очистка четвертичных солей конечных продуктов производилась промыванием абсолютным эфиром и двукратной перекристаллизацией из смеси абсолютный эфир-ацетон (3:1). Продукты кватернизации представляют собой белые кристаллические вещества.

Для определения ККМ и точки Крафта полученных ПАВ использовался кондуктометрический метод. Значения электропроводности устанавливались при разных температурах в диапазоне от 13 до 39°C. Наблюдаемые значения ККМ варьируются от $2,2 \times 10^{-3}$ до $3,5 \times 10^{-3}$ моль/л, при этом с увеличением температуры ККМ уменьшается, что согласуется с известной температурной интерпретацией ККМ для ионных ПАВ. На основании полученных данных по электропроводности установлена величина точки Крафта, равная 17°C, что определяет нижний температурный интервал для данного класса соединений.

Методом динамического светорассеяния (ДСР) определен размер частиц в растворах ПАВ с концентрацией на порядок ниже, чем концентрация ККМ, с целью сохранения монодисперсности системы. При увеличении концентрации размер молекул уменьшается от 190,0 нм до 141,8 нм. Прослеживается зависимость между размером частиц и временем приготовления раствора. При концентрации $3,38 \times 10^{-4}$ моль/л размер частиц в выстоявшемся и свежеприготовленном растворах равны 190,0 и 105,7 нм соответственно. Увеличение температуры растворов ПАВ от 25 до 39°C с шагом 4°C приводят к небольшому увеличению размеров частиц вне зависимости от концентрации раствора.

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
РАЗМЕРОВ РАССЕИВАЮЩИХ КАПЕЛЬ В ЭМУЛЬСИЯХ***Ярусов М.В., Маркова А.И., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.*Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

В настоящее время эмульсии применяются в важнейших сферах жизнедеятельности человека, таких как пищевая промышленность, медицина, сельское хозяйство и др. Однако для изучения размеров капель и их распределения в данных дисперсных системах используется дорогостоящее оборудование, которое требует больших трудозатрат в эксплуатации и дальнейшей обработке полученных данных. В связи с этим важной задачей является разработка доступного, быстрого, а самое главное, эффективного метода оценки размеров капель в эмульсиях и их распределение по размерам. Нами предлагается достаточно простой в использовании и дальнейшей обработки информации спектроскопический метод [1].

Целью данной работы являлось выяснение возможности использования спектроскопического метода во всем диапазоне ультрафиолетового спектра излучения для изучения морфологии эмульсий.

В качестве образцов выбрана эмульсия сливок (капель молочного жира в воде) разных концентраций, чтобы определить зависимость распределения капель по размеру от концентрации. Для приготовления растворов разных концентраций использовалась мешалка Wise Mix VM-10. Основным методом исследования морфологии данной дисперсной системы являлись УФ спектроскопия электронные спектры регистрировались на приборе «EvolutionArray» фирмы «ThermoScientific», регистрация УФ спектров осуществлялась в кварцевой кювете толщиной 1 см. Для контроля спектроскопических данных использовались методы оптической микроскопии, электронные снимки были получены на оптическом микроскопе «Nupregion-1000» фирмы «Bruker» и методом динамического светорассеяния на приборе «Zetasizer ZS» фирмы «Malvern Instruments Ltd».

За счёт разности в показателях преломления матрицы (в нашем случае воды) и наполнителя (капли молочного жира) исследуемая система относится к «мутным» сильно рассеивающим свет средам. Спектроскопическим методом определены средние размеры капель в эмульсии. Установлено, что с увеличением концентрации дисперсной фазы происходит агрегация капель молочного жира в эмульсии. Эти данные также подтверждаются при помощи методов оптической микроскопии и динамического светорассеяния.

Полученные данные демонстрируют возможность использования спектроскопического метода в качестве простого и эффективного в исследовании морфологии эмульсий.

СЕКЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В НЕФТЕПРОДУКТАХ

Абдухалилов О.М.⁽¹⁾, Скугорева С.Г.^(1,2)

⁽¹⁾ Вятский государственный университет

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

⁽²⁾ Институт биологии Коми НЦ УрО РАН

167982, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28

В настоящее время экспертами ведется особый контроль качества нефти и нефтепродуктов. С 1 января 2016 г. в России действует экологический стандарт Евро-5 на все виды автомобилей. Одним из нормируемых показателей топлива Евро-5 является невысокое содержание полиароматических углеводородов (ПАУ) (не более 11 мас. % по ГОСТ Р 52368-2005).

Целью исследования было изучение содержания ПАУ в бензинах марок АИ-92 и АИ-95 и в продуктах их горения (сажа) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Определение ПАУ в образцах бензина проводили по методике ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.39-03 на хроматографе «Люмахром» с флуориметрическим детектором. Результаты анализа по содержанию ПАУ (в расчёте на массу бензина) представлены в таблице.

Содержание ПАУ в бензинах различных марок
и продуктах их сжигания (сажа) в мг/кг

ПАУ	АИ-92		АИ-95	
	бензин	сажа	бензин	сажа
Пирен	0,040	0,068	0,011	0,088
Хризен	0,200	0,041	0,080	0,170
Бенз[b]флуорантен	0,096	0,520	0,043	*
Бенз[k]флуорантен	0,038	0,340	0,021	0,150
Бенз[a]пирен	0,17±0,05	0,59±0,17	0,085±0,024	0,36±0,10
Дибенз[a]антрацен	0,046	0,300	0,027	0,098
Бенз[g,h,i]перилен	0,104	1,000	0,047	0,023

*Примечание: * – хроматографический пик не идентифицирован.*

В ходе анализа было идентифицировано и количественно определено 7 представителей ПАУ в составе бензинов и в продуктах их сгорания. Результаты показали, что в продуктах сгорания топлива содержание ПАУ значительно выше, чем в самом бензине (от 1,7 до 9,6 раза). Установлено, что бензин марки АИ-95 содержит меньше в 1,7-3,6 раза ПАУ, чем АИ-92. В саже бензина АИ-95 содержится больше легких ПАУ (пирен, хризен), чем в саже бензина АИ-92. Содержание тяжелых ПАУ (бенз[b]флуорантен, бенз[k]флуорантен, бенз[a]пирен, бенз[a]антрацен, бенз[g,h,i]перилен) в АИ-92 существенно больше по сравнению с АИ-95 в среднем перед разами. Данного рода исследования можно применить для оценки качества бензина и других видов топлив.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СОБИРАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
N-(2-ЭТИЛГЕКСАНОИЛ)-N'-(2-НАФТИЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИНА***Ельчищева Ю.Б., Армянинова Е.Д., Павлов П.Т.*Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Ацилсульфонилгидразины (АСГ) используются в качестве хелатообразующих лигандов в процессах концентрирования ионов цветных металлов. Было установлено, что реагенты данного класса обладают выраженными собирательными свойствами и селективностью по отношению к сульфидным минералам цветных металлов и могут быть использованы в качестве собирателей при флотационном обогащении руд.

Настоящая работа посвящена изучению физико-химических и собирательных свойств N-(2-этилгексаноил)-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина (ЭСГ) с целью определения возможности применения реагента в процессах концентрирования ионов цветных металлов.

Растворимость ЭСГ изучали методами гравиметрии, рефрактометрии и спектрофотометрии. Результаты исследования показали, что реагент нерастворим в гексане, плохо растворим в толуоле, хорошо растворяется в этиловом спирте, хлороформе и в 0,1 моль/л растворах щелочей.

Исследование кислотно-основных равновесий проводили спектрофотометрическим методом. Определены константы диссоциации ЭСГ ($pK_{a1}=8,20\pm 0,10$ и $pK_{a2}=11,50\pm 0,05$). Полученные данные свидетельствуют о том, что реагент является слабой двухосновной кислотой. Можно предположить, что комплексы исследуемого реагента с ионами цветных металлов должны существовать в щелочных и аммиачных средах.

Поэтому была изучена устойчивость ЭСГ к гидролизу в щелочных растворах. Степень гидролиза реагента определяли спектрофотометрическим методом. Полученный раствор ЭСГ термостатировали в 1 М КОН при $(60\pm 0,5)^\circ\text{C}$ в течение 3-х часов. Из полученных результатов анализа следует, что реагент устойчив к гидролизу, так как его концентрация уменьшается в течение 3-х часов всего на 8%.

Адсорбцию ЭСГ на границе раздела вода – воздух изучали сталагмометрическим методом в щелочных растворах. Изучаемый реагент снижает поверхностное натяжение на границе стандартный раствор – воздух более чем в два раза, поэтому его можно отнести к ПАВ. Согласно проведенным расчетам, поверхностная активность ЭСГ составила $G = 0,06 \text{ Нм}^2/\text{моль}$.

Представляло интерес провести изучение кинетики пенообразования в щелочных растворах. Полученные результаты исследований показали, что АСГ образуют достаточно устойчивые пены, поэтому при проведении ионной флотации возможно не потребуются дополнительные пенообразователи.

РАЗДЕЛЕНИЕ СВОБОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ДЕРИВАТИЗАЦИЕЙ

Белькин Е.А., Лебедева Е.Л., Неудачина Л.К.

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

Капиллярный электрофорез используется для контроля качества продуктов питания, лекарственных препаратов и объектов окружающей среды. Всё большую актуальность в настоящее время приобретают методы определения биологически активных органических соединений (в частности, генетически кодируемых аминокислот) в различных биологических объектах.

Существуют способы разделения и определения аминокислот методом капиллярного электрофореза, не требующие предварительного этапа подготовки пробы – дериватизации (перевода аминокислот в другие соединения). Недостаток таких методов заключается в том, что из-за незначительной разницы в размерах и зарядах разделяемых частиц величины их электрофоретических подвижностей оказываются близки, что часто приводит к невысокой селективности разделения. Кроме того, при использовании УФ-детектора пределы обнаружения аминокислот бывают достаточно велики из-за малого коэффициента поглощения аналитов в УФ-области.

С целью селективного разделения и снижения предела обнаружения аминокислот в данной работе исследован способ их совместного определения в растворе методом капиллярного зонного электрофореза после предварительного этапа дериватизации с использованием раствора фенилизотиоцианата в изопропанол. В качестве фонового электролита для разделения *N*-фенилтиокарбаминных производных аминокислот применяли фосфатный буферный раствор (рН = 7,40) с добавкой β-циклодекстрина. В этом случае стало возможным разделение 14 протеиногенных аминокислот. С целью уменьшения времени анализа при определении трёх аминокислот (аспарагин, аспарагиновая кислота и глутаминовая кислота) электрофоретическое определение проводили при постоянном давлении 30 мбар. Данный подход способствует ускорению анализа, хотя и приводит к снижению разрешения пиков и ухудшению их разделения.

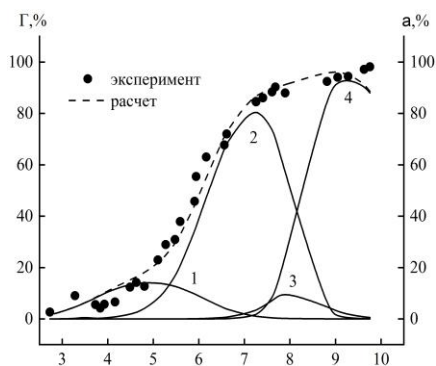
Сейчас исследуется возможность разделения смеси 22 аминокислот в форме ФТК-производных с использованием различных вариантов *on-line* концентрирования, в частности, изотахофореза и свипинга. Получив удовлетворительные результаты, мы планируем применить эту методику для анализа свободных аминокислот в плазме крови и образцах печени мышей.

СОРБЦИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ (II) КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ НОСИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ПРИВИТЫМИ ФОСФОНОВЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ

Газизянова А.Р., Кропачева Т.Н.

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

Неорганические оксиды Fe, Al, Si, поверхность которых модифицирована соединениями, содержащими комплексообразующие группы, являются эффективными сорбентами ионов различных металлов. В настоящей работе в качестве лигандов-модификаторов были использованы фосфоновые комплексоны (ФК) – нитрилтри(метиленфосфоновая) (НТФ) и гидроксипропилиденди(фосфоновая) (ОЭДФ) кислоты, а неорганическим носителем являлся бемит (γ -AlO(OH)). Модифицирование поверхности бемита проводили путем обработки водным раствором ФК при pH=2 в течение 4 ч при 65°C. Полученный сорбент был исследован методами РФА, РФЭС, ИК-спектроскопии. Связывание ФК (H_nL) бемитом является реакцией лигандного замещения поверхностных OH-групп на фосфоновые –PO(OH)₂ по схеме $\equiv\text{Al-OH} + \text{H}_n\text{L} \rightarrow \equiv\text{Al-LH}_{n-1} + (i-1)\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$. По данным кислотно-основного титрования определены константы диссоциации привитых ФК: для НТФ-бемита Al-LH₄⁻: pKa₁= 3,8, pKa₂=7,3, pKa₃=9,2, pKa₄=9,7; для ОЭДФ-бемита $\equiv\text{Al-LH}_3$: pKa₁= 7,3, pKa₂= 9,4, pKa₃=10,3. В качестве модельного катиона для изучения сорбционных свойств ФК-бемита был выбран Ni(II), тя-



Зависимость степени сорбции Ni(II) на НТФ-бемите от кислотности среды (Г, %) и диаграмма распределения комплексов (α, %) на поверхности. 1- $\equiv\text{Al-LH}_3\text{Ni}$, 2- $\equiv\text{Al-LH}_2\text{Ni}^-$, 3- $\equiv\text{Al-LHNi}^{2-}$, 4- $\equiv\text{Al-LNi}^{3-}$. $C_{\text{Ni(II)}} = 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{НТФ-бемит}} = 1$ г/л

желый металл, часто присутствующий в загрязненных водах и почвах. Было показано, что кривые зависимости сорбция Ni(II) от кислотности среды (см. рисунок) на ФК-модифицированном бемите с позиции теории комплексообразования на поверхности (Surface Complexation Modelling) могут быть хорошо описаны образованием поверхностных комплексов состава $\equiv\text{Al-LH}_i\text{Ni}$ ($i=0, 1, 2, 3$; заряд комплексов опущен). Полученные значения констант устойчивости поверхностных комплексов были сопоставлены с литературными данными для аналогичных по составу комплексов в растворах. Таким образом, в ходе работы была показана возможность функционализации поверхности γ -AlO(OH) фосфорорганическими комплексодами и применения модифицированных сорбентов для эффективного связывания ионов тяжелых металлов.

АТТЕСТАЦИЯ НИОБАТОВ НИКЕЛЯ – ЦИНКА В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛОВ МЕМБРАН ИСЭ

Гвоздкова А.О., Штин С.А.

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

Цинк и никель имеют важное значение в окружающем нас мире. Они содержатся в крови и организме человека, а также имеют большой спектр применения в медицине и промышленности. Именно поэтому актуальной задачей на сегодняшний день является разработка чувствительных методов анализа для количественного определения металлов в различных объектах. Одним из таких методов является потенциометрический метод анализа, поскольку он обладает достаточной точностью, малым временем анализа и может быть автоматизирован. Для развития данного метода необходим поиск новых материалов мембран ионоселективных электродов (ИСЭ). В данной работе изучены электроды, проявляющие селективность к цинку и никелю.

На основе соединения $Ni_{4-x}Zn_xNb_2O_9$ ($x=0,1; 0,3; 0,5; 0,75; 1$) изготовлены и апробированы в ионометрии угольнопастовые электроды (УПЭ) с различным массовым содержанием модификатора (см. таблицу).

Состав угольнопастовых электродов

Состав модификатора	Массовая доля модификатора, %	Массовая доля графитового порошка, %	Массовая доля связующего компонента, %
$Ni_{4-x}Zn_xNb_2O_9$ ($x=0,1; 0,3; 0,5;$ $0,75; 1$)	10	60	30
	20	50	30
	30	40	30

Изучены основные электродноактивные свойства УПЭ для ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} : область линейности и крутизна основной электродной функции (ОЭФ), время отклика, исследовано влияние кислотности среды на отклик электродов. Определены коэффициенты селективности УПЭ в присутствии некоторых мешающих ионов. Область линейности ОЭФ большинства угольнопастовых электродов находится в диапазоне $10^{-6} - 10^{-1}$ моль/дм³. Все сконструированные электроды были апробированы в анализе с использованием методов прямой потенциометрии (метод градуировочного графика и метод стандартной добавки) и потенциометрического титрования. По результатам измерений модельных растворов показано, что некоторые электроды позволяют определять ионы цинка и никеля в растворе с погрешностью не более 10% и 8% соответственно во всех вышеперечисленных методах анализа.

Наряду с определением концентрации в модельных растворах был также проведен анализ реальных объектов (отходы от реагентной очистки сточных вод и пыли тонкой очистки конвертерных газов) с помощью изготовленных УПЭ.

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА (III)
С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УПЭ***Евсеев М.Е.⁽¹⁾, Холмогорова А.С.⁽¹⁾, Неудачина Л.К.⁽¹⁾,**Пузырев И.С.⁽²⁾, Осипова В.А.⁽²⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

В представленном научном исследовании определены характеристики угольно-пастовых электродов (УПЭ), модифицированных N,S-содержащими полисилоксанами, и разработана методика определения Au^{3+} в водных растворах с использованием УПЭ.

В ходе работы были сконструированы УПЭ, модифицированные 3-аминопропиловым (АПП), 2-аминоэтил-3-аминопропиловым (АЭАПП) и дитиооксамидированным (ДТООАП) полисилоксанами. Данные сорбционные материалы показали результаты, свидетельствующие о селективной сорбции ионов золота (III). По этой причине было решено использовать их в роли составной части УПЭ для повышения их селективности на ионы благородного металла. В первую очередь был определён интервал рН для потенциометрического детектирования золота (III). Он составил от 1 до 9 условных единиц. В этом диапазоне значение разности потенциалов ячейки (раствор золота (III), хлоридсеребряный электрод сравнения и индикаторные УПЭ) было наиболее высоким и постоянным. Все последующие эксперименты были проведены при значении рН раствора равном 2,5. Далее были получены данные, по которым построили градуировочные зависимости для сконструированных УПЭ и определили основные электродные характеристики (крутизну, область линейности, предел обнаружения). Самым чувствительным датчиком является УПЭ, модифицированный 10% АЭАПП – он имеет самую большую крутизну электродной функции. Самый низкий предел обнаружения наблюдается у электрода, имеющего в составе своей угольной пасты 5% АПП, но при этом самой широкой областью линейности характеризуется немодифицированный датчик. После определения электродных характеристик проведён подбор титрантов для потенциометрического титрования золота (III). Перспективными титрантами были выбраны растворы следующих соединений: рубановодородной кислоты (РВК), тиомочевина (ТМ), йодида калия и ЭДТА. Однако скачки на кривых титрования можно наблюдать лишь при использовании растворов KI и ТМ. Наиболее точные результаты потенциометрического титрования были получены при использовании УПЭ, модифицированного 5% АЭАПП: результаты всех параллельных определений совпали с принятым опорным значением.

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

СМЕСИ ИОННЫХ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ПАВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Елохов А.М.

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

Смеси катионных и анионных поверхностно-активных веществ склонны к самопроизвольному расслаиванию вследствие образования ионных ассоциатов, что используется для концентрирования и последующего определения веществ различной природы. Использование ионных ПАВ, содержащих оксиэтиленовые фрагменты, вследствие увеличения гидрофильности образующегося ассоциата и повышения его устойчивости, позволяет получить расслаивание в широком концентрационном и температурном интервале.

Визуально-политермическим методом и методом изотермического титрования исследованы фазовые равновесия в системах оксифос Б (бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия, анионный оксиэтилированный ПАВ) – катамин АБ (хлорид алкилбензилдиметиламмония, катионный ПАВ) – вода, оксифос Б – ethomeen C/15 (оксиэтилированные третичные амины, псевдокатионный ПАВ) – вода, ethomeen C/15 – алкилбензолсульфоокислота (АБСК) – вода и катамин АБ – АБСК – вода.

Область расслаивания в системах содержащих оксифос Б существует при температурах выше 25°C, расширяется с ростом температуры и имеет замкнутую бинодальную кривую.

В системах ethomeen C/15 – АБСК – вода и катамин АБ – АБСК – вода не удалось оптимизировать условия проведения экстракции вследствие того, что при 25°C образующийся ионный ассоциат склонен к осаждению. Увеличение температуры приводит к гомогенизации гетерогенных смесей вследствие увеличения растворимости и степени диссоциации образующихся соединений.

Наличие в ионных ПАВ функциональных групп, способных к комплексообразованию с ионами металлов позволяет использовать изученные системы для извлечения ионов металлов из водных растворов. Изучено распределение таллия (III), индия, цинка, лантана, галлия, железа (III), кадмия и циркония (IV) в присутствии хлороводородной и серной кислоты. Установлено, что образующийся в экстракте ионный ассоциат в отсутствие кислоты выступает катионообменным экстрагентом и концентрирует катионы металлов за счет образования труднорастворимых в воде соединений с анионом оксифоса Б. Введение в систему кислот, вероятно, приводит к разрушению ассоциата и протонированию оксиэтиленовых фрагментов молекул оксифоса Б. Образующиеся катионные ПАВ способны экстрагировать ионы металлов в виде хлоридных ацидокомплексов по анионообменному механизму.

Таким образом, проведенные исследования показали, что системы на основе смесей оксиэтилированных анионных ПАВ и катионных ПАВ потенциально могут использоваться для экстракции ионов металлов.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ MeI ПРИ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ
МОЛЕКУЛЯРНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЙОДА**

Ельцов Д.А.⁽¹⁾, Зайцева П.В.^(1,2), Пупышев А.А.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт металлургии УрО РАН

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

Основная сложность электротермического молекулярно-абсорбционного определения галогенов заключается в выборе химического агента, который добавляют к аналиту (F, Cl, Br или I) для образования двухатомных газообразных молекул. В последние годы опубликовано несколько работ по электротермическому молекулярно-абсорбционному определению йода, где в качестве химических агентов использовали барий, стронций и кальций. Но механизм образования газообразных молекул йода в графитовой печи не изучен, а некоторые экспериментальные данные не однозначны.

С использованием программного комплекса HSC 6.1 и разработанного нами ранее алгоритма термодинамического моделирования были рассчитаны равновесные составы термодинамических подсистем в графитовой печи на стадиях пиролиза и испарения, получены теоретические кривые пиролиза и испарения. Соответствие расчетных и экспериментальных данных подтверждает правильность разработанного алгоритма.

Согласно результатам расчетов йод удерживается в конденсированном остатке на стадии пиролиза для химического агента стронций в виде конденсированного SrI_2^c , для бария – BaI_2^c и для кальция – CaI_2^c . Исходя из рассчитанных равновесных составов на стадии испарения и образования молекул были предложены механизмы образования газообразных молекул йода в графитовой печи (см. таблицу).

Предполагаемые механизмы образования газообразных двухатомных молекул йода на стадии испарения и образования молекул

Химический агент	Газообразная молекула	Предполагаемый механизм
Стронций	SrI	$\text{SrI}_2^c = \text{SrI}_2^g$, $\text{SrI}_2^g = \text{SrI}^g + \text{I}^g$
Барий	BaI	$\text{BaI}_2^c = \text{BaI}_2^g$, $\text{BaI}_2^g = \text{BaI}^g + \text{I}^g$
Кальций	CaI	$\text{CaI}_2^c = \text{CaI}_2^g$, $\text{CaI}_2^g = \text{CaI}^g + \text{I}^g$

Результаты моделирования полезны для выбора химического агента, температурно-временной программы, химического модификатора, повышения чувствительности и точности электротермического молекулярно-абсорбционного определения йода.

РАССЛАИВАЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Заболотных С.А.⁽¹⁾, Елохов А.М.⁽²⁾

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

⁽²⁾ Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Алкилбензолсульфокислота (АБСК, общей формулы $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$, где $n = 10-14$) является сырьем для производства алкилбензолсульфонатов – компонентов моющих средств, ПАВ для флотации руд. Помимо этого АБСК так же может найти применение в аналитической химии в качестве компонента экстракционных систем, расслаивающихся в отсутствие органического растворителя.

Авторами работы установлено, что одной из причин расслаивания водных растворов АБСК является её высаливание при введении серной или хлороводородной кислот. Области расслаивания в системах вода – АБСК – HCl (H_2SO_4) занимают практически всю площадь диаграмм состояния. Однако изучение распределения ионов металлов в данных системах показало, что они обладают низкой экстракционной способностью, а АБСК выступает преимущественно в качестве фазообразователя. В связи с этим, рассмотрена возможность введения в системы органических комплексообразователей: диантипирилметана (ДАМ), диантипирилбутана (ДАБ), диантипирилгептана (ДАГ) и 1,2,3-бензотриазола (БТА). Введение дополнительных реагентов оказывает положительное влияние на экстракцию ионов металлов. Найдены условия количественного извлечения ионов Tl(III), Ga(III), Fe(III), Sn(II) с ДАМ, ДАБ и ДАГ по анионообменному механизму; Fe(III), Sc(III), Zr(IV) с ДАМ, а так же Pd(II), Cu(II), Ni(II) с БТА по координационному механизму.

АБСК является достаточно сильной кислотой ($pK_a = 2,17$) и может являться кислотным компонентом экстракционных систем, расслаивающихся вследствие протолитического взаимодействия компонентов раствора и образования ионного ассоциата, выделяющегося в отдельную жидкую фазу. В качестве основного компонента могут выступать органические основания, например, антипирин (Ант, $pK_b = 12,5$) или БТА ($pK_b = 8,2$), а так же катионное ПАВ ethomeen C/15 (оксиэтилированный третичный амин, $N(CH_2CH_2O)_5-RN-(CH_2CH_2O)_5H$). Во всех изученных обнаружены области расслаивания, существующие в широких интервалах содержаний компонентов.

В системе с Ант в отсутствие неорганических кислот количественно извлекаются ионы Sc(III) и Fe(III), в присутствии хлорид-ионов – ионы Tl(III), тиоцианат-ионов – ионы Fe(III), Cu(II), Co(II), Zn(II). В системе вода – АБСК – БТА возможно извлечение ионов меди (II) из высокоминерализованных растворов. В системе с ethomeen C/15 подобрать оптимальные параметры для экстракции не удалось вследствие того, что образующийся ионный ассоциат склонен к выпадению в осадок и образованию стабильных суспензий.

**ВЛИЯНИЕ ВЗАИМНОГО РАСПОЛОЖЕНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ
В СТРУКТУРЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННОЙ
АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ НА КАРБОДИИМИДНУЮ ЕМКОСТЬ
ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА**

Зайдуллина Р.А., Федорченко Н.И., Свалова Т.С., Малышева Н.Н., Козицина А.Н.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Принцип действия электрохимического иммуносенсора основан на детектировании электрического сигнала, возникающего при образовании комплекса антиген-антитело. Имобилизация иммунорецепторного слоя на преобразователе сигнала достигается путем модификации рабочей поверхности электрода химическим слоем в качестве связующего агента (линкера). В качестве метода функционализации поверхности электрода широко применяется электрографтинг [1], позволяющий адресно имобилизовать на поверхности электрода органический слой различной толщины и структуры. Сочетание электрографтинга с кросс-сшивающими агентами (EDC/NHS) позволяет достичь образования более прочных и стабильных связей с молекулами рецептора (ковалентная имобилизация) [2]. Карбодиимидная емкость численно равна количеству доступных для связывания с EDC карбоксильных групп.

Целью настоящей работы является определение и сравнение карбодиимидной емкости поверхности платинового электрода, модифицированного аминокислотами с различным взаиморасположением заместителей (о-АБК, м-АБК, п-АБК).

Измерения проводили с использованием потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT 204. В качестве рабочего электрода использовали платиновый дисковый (Metrohm, Швейцария). Процедуру электроокисления проводили в потенциостатическом режиме при потенциале окисления аминокислоты, выбранному по ЦВА потенциодинамического режима. Карбодиимидную емкость определяли по способности карбоксильной группы присоединять аминоферроцен, выступающий в роли метки. Детектирование проводилось в дифференциально импульсном режиме.

Полученные результаты показали, что наибольшей карбодиимидной емкостью среди трех кислот обладает мета-АБК. Это может быть объяснено образованием более плотного слоя карбоксильных групп, обладающих большей пространственной доступностью.

1. Bélanger D., Pinson J. Electrografting: A Powerful Method for Surface Modification // *Chemical Society Reviews*. 2011. V. 40, I. 7. P. 3995.

2. Gao Y., Kyratzis I. Covalent immobilization of proteins on carbon nanotubes using the cross-linker 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide - A critical assessment // *Bioconjugate Chemistry*. 2008.

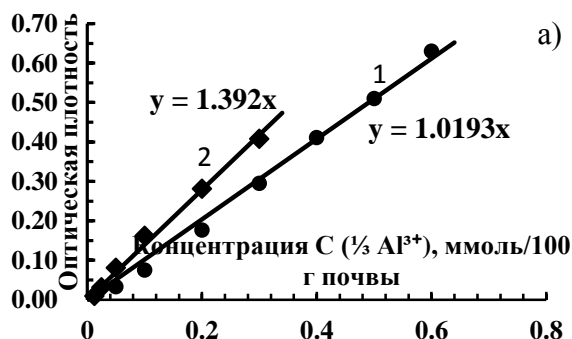
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОГО АЛЮМИНИЯ В ПОЧВАХ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ РЕАГЕНТОВ

Иванова М.В., Лоханина С.Ю.

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

Агрохимическими службами проводится мониторинг состояния почв. Содержание подвижного алюминия - один из показателей качества, от которых зависит поступление минеральных веществ в растения. Алюминий содержится в почве в макроколичествах, играет важную конституционную роль, участвует в формировании потенциальной кислотности. Повышенное его содержание отрицательно для растений из-за образования труднорастворимых фосфатов. Для установления концентрации алюминия фотометрическим методом предлагаются алюминон, эриохромцианин R, метилтимоловый синий, пирокатехиновый фиолетовый, арсеназо, ализарин, хромазуrol C и ксиленоловый оранжевый. Применение двух последних предусмотрено ГОСТ 26485-85. Однако указанная методика характеризуется недостаточной точностью и большой длительностью (40 минут).

Поэтому целью работы явилось изучение возможности применения арсеназо I для определения содержания подвижного алюминия в почвах. Разработан алгоритм с учетом нормативного документа на методику МУК 4.1.2466-09, регламентирующего анализ пыли взрывчатых веществ воздуха рабочей зоны. В ходе работы построены градуировочные графики по ГОСТ 26485-85 и по предложенному алгоритму (см. рисунок).



Определение содержания подвижного алюминия в почве

- а) градуировочные графики 1 – ГОСТ 26485-85 ($l = 1$ см, $\lambda = 545$ нм, pH 6,0);
2 – в присутствии арсеназо I ($l = 0,5$ см, $\lambda = 590$ нм, pH 6,0)
б), в) шкалы стандартных растворов для графиков 1 и 2 на рис. а, соответственно

В настоящее время исследуется влияние содержания гумуса и других присутствующих в почвах веществ на результаты определений, полученные по разработанному алгоритму в присутствии арсеназо I.

**ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА
НА ФАКТОРЫ ПАТОГЕННОСТИ МИКРООРГАНИЗМОВ***Кокорина Л.А.⁽¹⁾, Симонова Е.В.⁽¹⁾, Саматов О.М.⁽²⁾*⁽¹⁾ Иркутский государственный медицинский университет

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

⁽²⁾ Институт электрофизики УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106

Широкое использование наночастиц в различных сферах жизни требует внимательного изучения их биологического действия на живые объекты, в том числе микроорганизмы.

В качестве тест модели использована культура *E.coli*, которая выращивалась при температуре 37 °С на мясопептонном бульоне (контрольный вариант). В опытном варианте в МПБ добавляли наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (10,0 ПДК). У выросших на плотной среде (МПА) культур в опытном и контрольном вариантах определяли наличие факторов патогенности.

Экспериментальным путем установлено, что в контрольном варианте тест-культура характеризуется наличием факторов патогенности, к числу которых относятся гемолизин, ДНК-аза, каталаза, лецитиназа, колонизационно-адгезивные свойства, а также высокая чувствительность к коли-протейному бактериофагу. Наночастицы оксида железа в концентрации 10 ПДК привели к изменению биологической активности некоторых факторов в зависимости от стадии развития периодической культуры. Гемолитическая активность регистрируется у всех культур опытного варианта: в стадию адаптации в 100% случаев имеет место неполный гемолиз, в экспоненциальную стадию полный гемолиз встречается у 50% культур, при этом в контроле он не зарегистрирован; в стационарную фазу отличий не выявлено. Лецитиназа обнаружена у большинства штаммов опытного варианта, незначительно выше контроля, но отсутствует у культур, выросших в конце стационарной фазы. Чувствительность штаммов *E.coli*, выделенных при действии наночастиц, к коли-протейному бактериофагу снижается, но в стационарную стадию наблюдается полный фаголизис у 75% культур. Коагулаза наиболее активно проявилась в адаптацию и экспоненциальную стадию, но в стационарную фазу ее активность практически не отличается от контрольного варианта. Все выделенные штаммы являются высокоадгезивными, индекс адгезивности микроорганизмов колеблется от 6,96 в начальный период до 7,2 бактерий на эритроцит в стационарную стадию, превышая контроль практически в 2 раза. Соответственно и коэффициент участия эритроцитов в адгезивном процессе *E.coli* очень высокий - от 92 до 100 процентов. ДНК-азная и каталазная активность умеренная, не отличается от контроля.

На основе выполненных экспериментальных исследований установлено, что магнитные наночастицы оксида железа могут приводить к изменению активности факторов патогенности микробной популяции *E.coli*.

**КОНКУРЕНТНАЯ СОРБЦИЯ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ
СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННОГО ПОЛИАЛЛИЛАМИНА**

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

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

Благородные металлы широко используются в различных областях промышленности. Стоит отметить, что в реальных объектах платина (IV), палладий (II) и золото (III) встречаются совместно. В связи с этим в настоящее время развиваются сорбционные методы разделения и концентрирования данных аналитов, применение которых позволяет значительно повысить селективность и чувствительность последующего определения.

Целью работы являлось изучение влияния степени модифицирования сульфозэтилированного полиаллиламина со степенями модифицирования 0.5 и 1.0 (СЭПАА 0.5 и 1.0, соответственно) на селективность сорбции хлоридных комплексов ионов благородных металлов из бинарных растворов. Сорбенты синтезированы в ИОС УрО РАН под руководством к.х.н. А.В. Пестова.

Исследования проводили в системах Pd(II)-Pt(IV) и Pd(II)-Au(III) в интервале pH от 0.5 до 5.0, а также в 1 М и 2 М растворах HCl. Концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре iCAP 6500.

При исследовании селективности сорбции хлоридных комплексов ионов палладия (II) и платины (IV) при их совместном присутствии в растворе установлено, что СЭПАА 0.5 в значительной степени извлекает оба исследуемых иона, тогда как СЭПАА 1.0 в наибольшей степени извлекает хлоридные комплексы палладия (II) при pH 4.0-5.0. По полученным данным рассчитаны коэффициенты селективности $K_{Pd(II)/Pt(IV)}$. Показано, что увеличение степени сульфозэтилирования СЭПАА приводит к значительному возрастанию селективности сорбции палладия (II) по сравнению с платиной (IV).

В результате исследования селективности сорбции хлоридных комплексов палладия (II) и золота (III) при их совместном присутствии в растворе установлено, что увеличение степени сульфозэтилирования ПАА в данном случае не приводит к возрастанию селективности сорбции отдельных ионов металлов. Зависимости сорбции золота и палладия от pH сорбентами с одинаковыми степенями сульфозэтилирования имеют схожий вид. СЭПАА 0.5 может быть рекомендован для совместного извлечения рассматриваемых ионов.

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

**ЭКСТРАКЦИЯ ЦИНКА ИЗ ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСТВОРОВ
ДИАНТИПИРИЛАЛКАНАМИ В СИСТЕМАХ,
РАССЛАИВАЮЩИХСЯ БЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ**

Мансуров В.А., Аликина Е.Н.

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

В настоящее время возрастает значение экстракционных методов, исключающих использование токсичных, пожароопасных, высоколетучих органических растворителей. Возможность осуществления такого подхода связана с применением расслаивающихся систем с единственным жидким компонентом – водой, а также, в частности, с использованием для экстракции расслаивающихся систем с протолитическим взаимодействием. Актуальность работы связана с расширением ассортимента компонентов и систем на основе производных антипирина, расслаивающихся без органического растворителя.

Исследована экстракция ионов цинка диантипирилметаном (ДАМ) в присутствии бензойной кислоты (БК) из кислых бромидных и йодидных растворов. Изучено влияние концентрации различных компонентов экстракционных систем на степень извлечения цинка. Обнаружено, что увеличение концентрации ДАМ способствует повышению экстракции цинка, которая будет количественной при $C_{\text{ДАМ}} 0,10 - 0,12$ моль/л в бромидных растворах, и $0,06 - 0,10$ моль/л – в йодидных. Изменение концентрации БК также оказывает влияние: максимальная экстракция цинка наблюдается при $C_{\text{БК}} 0,09 - 0,12$ моль/л в бромидных растворах и $0,07 - 0,09$ моль/л – в йодидных. Следует отметить, что в исследуемых расслаивающихся системах ДАМ играет роль экстрагента и фазообразователя, а БК – только фазообразователя.

С ростом концентрации H_2SO_4 наблюдается повышение экстракции цинка, однако, это происходит только в интервале $0,1 - 0,25$ моль/л H_2SO_4 . С дальнейшим ростом кислотности экстракция цинка оказывается постоянной. При C_{KI} и C_{KBr} , равных $1,0$ моль/л, концентрация серной кислоты не влияет на экстракцию в интервале $0,1 - 1,0$ моль/л. Замена серной кислоты на хлороводородную заметно не меняет характер кривых экстракции, но приводит к незначительному снижению экстракции цинка вследствие образования более растворимой в воде хлоридной соли диантипирилметана.

Введение солей KBr и KI повышает экстракцию цинка. Количественная экстракция наблюдается при $C_{\text{KBr}} = 0,9 - 1,0$ моль/л (при $0,25$ моль/л H_2SO_4) или $C_{\text{KI}} = 0,8 - 1,0$ моль/л (при $0,25$ моль/л H_2SO_4). Таким образом, KBr и KI играют роль комплексообразователей (переводят ионы цинка в комплексы $[\text{ZnBr}_4]^{2-}$ или $[\text{ZnI}_4]^{2-}$), а также роль высаливателей (снижают растворимость органических реагентов в воде, переводят их преимущественно в органическую фазу). В случае замены смеси KBr и H_2SO_4 на HBr количественная экстракция цинка наблюдалась при $C_{\text{HBr}} 0,65 - 1,5$ моль/л. Таким образом, использование HBr оказывается более эффективным.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПЛАТИНЫ (IV) И ПАЛЛАДИЯ (II) С РУБЕАНОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ

Мельник Е.А., Холмогорова А.С., Неудачина Л.К.

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

Для извлечения платины и палладия из промышленных отходов и минерального сырья предложен сорбционный метод с использованием дитиооксимирированного полисилоксана [1]. Несмотря на хорошую изученность данного сорбента, практически нет данных о составе и о кинетике реакции образования рубеанатов платиноидов. Данная работа посвящена изучению взаимодействия компонентов в системах платина (IV) – РВК – сульфенол и палладий (II) – РВК – сульфенол.

Поскольку время является одним из основных факторов, оказывающих влияние на процесс комплексообразования, была исследована кинетика образования рубеаната платины (IV) и рубеаната палладия (II) при разных значениях рН. Из полученных спектров сделан вывод, что в системах образуются несколько комплексных соединений, об этом свидетельствует наличие двух пиков с максимумами поглощения при длинах волн 370 и 470 нм для рубеаната платины (IV) и наличие двух пиков с максимумами поглощения при длинах волн $\lambda=366$ нм и $\lambda=440$ нм для рубеаната палладия (II). В зависимости от кислотности среды и времени протекания реакции интенсивность пиков меняется. На спектрах растворов с $\text{pH}>6$ наблюдается появление дополнительных пиков поглощения, что связано с гидролизом ионов благородных металлов. Для рубеаната платины (IV) с максимумом светопоглощения при 370 нм время полного связывания составило 14 дней, для другого комплекса ($\lambda=470$ нм) – 2 дня. Образование обеих комплексных частиц происходит в растворе в интервале рН от 2 до 4. Исследование кинетики реакции между РВК и палладием (II) показало, что при $\lambda=366$ нм и $\lambda=440$ нм значение оптической плотности максимально на 2 день после смешения компонентов и остается постоянным в течении следующего дня. Полному связыванию палладия (II) в комплекс соответствует $\text{pH}=4$. Данные результаты полностью совпадают с результатами, полученными при исследовании влияния рН раствора на сорбцию ионов благородных металлов дитиооксимирированным полисилоксаном [2]. Низкая скорость протекания реакции комплексообразования РВК с платиной (IV) обусловлена протеканием предшествующей ей реакции восстановления Pt (VI) в Pt (II), что также было доказано в настоящей работе.

1. Холмогорова А.С., Неудачина Л.К., Пузырев И.С. и др. // Заводская лаборатория. 2018. № 84. С. 5–13.

2. Холмогорова А.С., Неудачина Л.К., Пузырев И.С. и др. // ЖПХ. 2014. № 87. С. 1449.

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

ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМИ ПОЛИАМИНОСТИРОЛАМИ

Мережникова О.И., Алифханова Л.М.к., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.

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

Повышение концентрация тяжелых металлов в окружающей среде является неблагоприятным фактором с экологической точки зрения в связи с тем, что они токсичны, имеют свойство накапливаться в живых организмах. Во многих случаях для их определения в различных объектах используются сорбционно-спектроскопические методы анализа. Одной из перспективных матриц для получения комплексобразующих сорбентов является полиаминостирол. Ранее [1] изучена селективность сорбции ионов металлов сульфоэтилированным полиаминостиролом со степенью модифицирования 0.5 (СЭПАС 0.5) из растворов, содержащих эквимольные количества посторонних ионов металлов.

Целью работы является изучение влияния концентрации иона-комплексобразователя на селективные свойства СЭПАС 0.5 и СЭПАС 1.0. Синтез и идентификация сорбента описаны в [1].

Исследование сорбции меди (II), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II) и магния (II) проводилось в статическом режиме методом ограниченного объёма при рН 6.0 (аммиачно-ацетатный буферный раствор). Содержание ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Solaar M6.

В результате проведенных исследований получены изотермы сорбции ионов металлов СЭПАС. Установлено, что в наибольшей степени из индивидуальных растворов СЭПАС 0.5 и СЭПАС 1.0 извлекаются медь (II) и никель (II). Наблюдается закономерность увеличения сорбции всех исследуемых ионов металлов при возрастании степени модифицирования СЭПАС. Проведена математическая обработка изотерм сорбции меди (II), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II), цинка (II) и магния (II) СЭПАС 0.5 и ионов меди(II), цинка (II) и магния (II) СЭПАС 1.0 моделями Ленгмюра, Френдлиха и Редлиха–Петерсона. В большинстве случаев наилучшее соответствие между экспериментальными и теоретическими данными для СЭПАС 0.5 получено для модели Редлиха–Петерсона. В случае СЭПАС 1.0 наилучшим образом полученные изотермы сорбции описывает уравнение Ленгмюра. Ряды сродства сорбатов к поверхности СЭПАС 0.5 и СЭПАС 1.0, составленные на основании параметра K_F уравнения Фрейндлиха, выглядят следующим образом: Cu(II)>Zn(II)>Cd(II)>Co(II)>Mg(II)>Ni(II) и Co(II)>Mg(II)>Zn(II) >Cu(II)>Ni(II),соответственно.

1. Alifkhanova L.M.k., Pestov A.V., Mekhaev A.V. [et al.] // J. Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7, I. 1.

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

**ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОВЕРХНОСТИ
ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, КРЕМНИЯ, ТИТАНА, ЦИНКА
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ МЕТОДАМИ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ОБРАТНОГО ТИТРОВАНИЯ**

Неугодникова А.Н.⁽¹⁾, Валова М.С.⁽²⁾, Корякова О.В.⁽²⁾, Федорова О.В.⁽²⁾

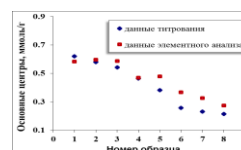
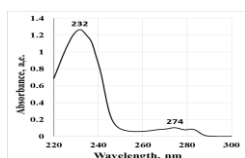
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

При поиске новых гетерогенных катализаторов стереоселективного синтеза органических соединений, обладающих биологической активностью, необходим экспресс метод анализа активных центров поверхности катализатора для прогноза его каталитической активности. Нами были исследованы γ -оксид алюминия и органо-неорганические композиты на основе оксидов металлов. Первоначально количество активных центров оценивали по данным титрования остатка бензойной кислоты после ее сорбции на поверхность оксида, однако спектрофотометрия более экспрессна и дает более точные результаты. Дополнительно полученные системы сорбат (молекула зонд) - сорбент изучали методом ИК спектроскопии и элементным анализом (ЭА). Определение остатка бензойной кислоты в растворе проводили с помощью титрования и фотометрически. Среднее значение количества основных центров в оксиде алюминия по данным титрования составило 0.501 ± 0.021 ммоль·экв/г, по данным УФ спектроскопии 0.565 ± 0.074 ммоль·экв/г, по данным элементного анализа 0.601 ± 0.081 ммоль·экв/г (см. рисунок). Различие в полученных результатах можно объяснить различными особенностями методов детектирования бензойной кислоты. Результаты элементного анализа, скорее всего, завышены, так как активные центры рассчитывали по содержанию углерода, в который, кроме бензойной кислоты вносит вклад, сорбированный на поверхности диоксид углерода.



УФ-вид спектра бензойной кислоты (слева); сравнение количества основных активных центров, полученных с помощью метода титрования и данных элементного анализа (m навески=0.2 г) образцов (справа)

В результате проведено сравнение трех методик и показано, что УФ спектрометрия может использоваться для определения количества активных центров основной природы на поверхности оксидных катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, 18-53-00026_Бел_а.

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНИКИ РЕГИСТРАЦИИ ИК-СПЕКТРОВ
НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТИЛОВОГО СПИРТА**

Нехорошева Д.С.

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

Метанол имеет огромное значение для химической и нефтегазовой промышленности [1]. В тоже время его высокая токсичность, неограниченная растворимость в воде и органолептическое сходство с этанолом формируют угрозу для безопасности человека и окружающей среды.

В настоящее время для селективного определения метанола широкое применение получила газовая хроматография на полярных неподвижных жидких фазах [2] и жидкостная хроматография с предварительной дериватизацией [3].

Экспрессным и селективным методом определения метанола в водных растворах с концентрациями более 1000 мг/л оказалась ИК-спектроскопия в сочетании с регистрацией спектра методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на кристалле селенида цинка или алмаза. Целью данной работы является выбор оптимальных условий регистрации ИК-спектров для оперативного аналитического контроля метанола в водных растворах путем сравнения их спектральных характеристик, регистрируемых методом НПВО на кристаллах селенида цинка и алмаза, а также регистрируемых при помощи жидкостной кюветы с регулируемой толщиной слоя между окнами из селенида цинка. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре FT-801 (НПФ «Симекс», Россия). В результате проведенных экспериментов было установлено, что для целей количественного анализа в ИК-спектрах водных растворов метанола представляют интерес полосы поглощения с волновыми числами 1021 и 1632 см⁻¹, а для оперативного аналитического контроля метанола в водных растворах методом ИК-Фурье-спектроскопии наиболее эффективным является применение приставки НПВО с алмазным кристаллом и термоэлементом для поддержания стабильной температуры.

1. Ола Дж., Гепперт А., Пракаш С. Метанол и энергетика будущего. Когда закончатся нефть и газ. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015.

2. ГОСТ 33833-2016 Напитки спиртные. Газохроматографический метод определения объемной доли метилового спирта. Введ. 2018.01.01. М. : Стандартинформ, 2016. 16с.

3. Lao W., Song C., You J. et al. Determination of alcohols by high performance liquid chromatography using 1,4-dimethylcarbazol-9-yl-propionic acid as a fluorescent derivatization reagent // Chem. Res. 2013. V. 24, № 1. P. 75–78, 81.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-43-860005).

ОЦЕНКА АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ КОСМЕТИЧЕСКИХ КРЕМОВ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Попова А.С.^(1,2), Тарасов А.В.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Уральский государственный экономический университет

620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, д. 62

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

В последние несколько десятилетий в косметической промышленности растет интерес к разработке продуктов с максимально возможным включением ингредиентов природного (натурального) происхождения. В этом контексте косметическая химия находится в постоянном развитии, исследуя возможность использования ингредиентов, полученных из растений, водорослей и микроорганизмов. Самым распространенным направлением, соответствующим этой тенденции, является использование ингредиентов растительного происхождения. Растения и их производные, используемые с незапамятных времен, получили мощное возвращение в косметическую промышленность, что выражается современной дефиницией «фитокосметика». Большое количество исследований было предпринято для характеристики фитохимических веществ (веществ, содержащихся в растениях). Несмотря на широкий спектр биологической активности фитохимических веществ, особое внимание, судя по количеству опубликованных работ, было уделено антиоксидантной активности (АОА).

Окислительно-восстановительный баланс кожи является одним из ключевых факторов, определяющим старение кожи и риск возникновения рака. На него могут влиять различные параметры, такие как образ жизни, стресс, питание и болезнь. Его можно улучшить за счет здорового питания, богатого овощами и фруктами, а также за счет местного применения кремов, богатых антиоксидантами. Существующие методы измерения ограничивают сравнение информации, а оценка их деятельности остается ограниченной для незначительного использования. Кроме того, быстрые и неинвазивные методы оценки окислительно-восстановительного баланса кожи встречаются редко. Потенциометрический метод оценки АОА призван решить эту проблему в результате возможности его внедрения на всех этапах процесса разработки и применения косметического продукта: сырье – продукт – потребитель.

Целью настоящего исследования являлась оценка возможности применения потенциометрического метода для определения АОА эмульсий косметических кремов, полученных в условиях механического и ультразвукового перемешивания, а также оценка АОА косметических кремов после нанесения на кожу (оценка антиоксидантного эффекта). Полученные результаты имеют хорошие аналитические характеристики.

Авторы выражают благодарность научному руководителю исследования: д.х.н., проф., заслуженному деятелю науки РФ Х.З. Брайниной.

СОРБЦИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА (I) СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМИ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНАМИ

Салионова А.Р., Капитанова Е.И., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.

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

Перспективность применения комплексообразующих сорбентов на стадии пробоподготовки обусловлена их высокой избирательностью и эффективностью при концентрировании ионов металлов из растворов сложного состава.

Целью работы является изучение влияния концентрации иона-комплексообразователя на сорбцию ионов серебра (I) сульфозэтилированным полиэтиленимином со степенями замещения 0.34 и 0.74 (СЭПЭИ 0.34 и СЭПЭИ 0.74), сшитым диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля-1. Синтез сорбента описан в [1].

Сорбционный эксперимент проводили методом ограниченного объема при постоянном перемешивании с использованием аммиачно-ацетатного буферного раствора с рН 7.0. Десорбцию ионов металлов проводили 30 см³ 1 моль/дм³ раствора азотной кислоты.

Построены интегральные кинетические кривые сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов при совместном присутствии. Установлено, что равновесие в системе «сорбент-раствор» достигается уже через 60 минут контакта фаз. СЭПЭИ 0.34 в наибольшей степени сорбирует ионы меди (II) и никеля (II), СЭПЭИ 0.74 - ионы серебра (I) и меди (II), ионы кадмия (II), кобальта (II), цинка (II) обладают наибольшим мешающим влиянием. Полученные данные показывают, что модифицирование сорбента повышает селективность сорбции ионов серебра (I) и подавляет сорбцию мешающих ионов.

Исследование сорбции ионов серебра (I) СЭПЭИ 0.34 при индивидуальном присутствии проводилось путем построения изотермы сорбции, построенной по десорбции. Из математической обработки полученной зависимости уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха-Петерсона установлено, изотерма наилучшим образом описывается уравнением Редлиха-Петерсона, что свидетельствует о химической неоднородности поверхности сорбента, которая обусловлена наличием в составе СЭПЭИ amino- и сульфогрупп. Значение максимальной сорбционной емкости СЭПЭИ 0.34 по ионам серебра (I), рассчитанное по уравнению Ленгмюра, составило 1.79 ммоль/г. Перспективным для извлечения ионов серебра (I) из водных растворов сульфозэтилированный полиэтиленимин с высокими степенями замещения.

1 Капитанова Е.И., Землякова Е.О., Пестов А.В. и др. Сульфозэтилированный полиэтиленимин: синтез в геле и сорбционные свойства // Изв. РАН. Сер. хим. 2019. № 6. С. 1252–1256.

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

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИК РАЗДЕЛЕНИЯ
И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
НА СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫХ АМИНОПОЛИМЕРАХ**

Синельщикова А.Р., Капитанова Е.И., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.

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

Актуальной задачей является разработка селективных способов извлечения и концентрирования благородных металлов из различных объектов. Одним из таких методов является сорбция. Известно множество природных и синтетических материалов, способных извлекать ионы платины (IV), палладия (II) и золота (III), однако не все из них обладают необходимыми селективными свойствами. В связи с этим важное значение приобретает синтез и исследование свойств новых сорбентов, потенциально обладающих высокой избирательности.

Объектами исследования являются сульфозетилированные полиэтиленимин со степенью модифицирования 0.74, сшитый диэтиленгликолем-1 (СЭПЭИ 0.74), и сульфозетилированный хитозан со степенью модифицирования 1.0, сшитый глутаровым альдегидом (СЭХ 1.0). Сорбенты синтезированы в ИОС УрО РАН под руководством к.х.н. А.В. Пестова [1, 2].

Методики, представленные в этой работе, представляют собой результат изучения свойств, синтезированных аминополимеров. Изучено влияние кислотности среды на сорбцию ионов металлов, кинетика и динамика сорбции.

Разработана методика разделения палладия (II), золота (III) и платины (IV) СЭПЭИ 0.74 в статических условиях. Она основана на варьировании кислотности исходного раствора: при pH 0.5 селективно сорбируется палладий (II), дальнейшее увеличение pH до 3.5 позволяет количественно извлекать золото (III), платина (IV) при этом остается в растворе. Последующая десорбция исследуемых металлов 1-% раствором тиомочевины в 3.5 моль/дм³ HCl позволяет определять их содержание в элюате методом атомно-эмиссионной спектроскопии (iCAP 6500).

В случае СЭХ 1.0 наилучших результатов позволяет достичь сорбция ионов металлов в динамических условиях. В частности, определены оптимальные условия для количественного концентрирования палладия (II) в присутствии платины (IV) из модельных растворов сложного состава в динамическом режиме. Показана принципиальная возможность сорбционно-атомно-эмиссионного определения палладия (II) после десорбции с поверхности сорбента 1-% раствором тиомочевины в 3.5 моль/дм³ HCl.

1. Капитанова Е.И. и др. Сульфозетилированный полиэтиленимин: синтез в геле и сорбционные свойства // Изв. РАН. Сер. хим. 2019. № 6. С. 1252–1256.

2. Pestov A.V. et. al. // Russian J. of App. Chem. 2013. V. 86, № 2. P. 269–272.

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

**АНАЛИЗ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЫ
В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ
«АНТИПИРИН – ПИРОКАТЕХИН – ВОДА»**

Скорнякова А.С., Аликина Е.Н.

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

Исследована расслаивающаяся система антипирин (АП) – пирокатехин (ПК) – вода. В системе происходит кислотно-основное взаимодействие между компонентами, вследствие чего образуется соединение, ограниченно растворимое в воде. Это соединение образует сольват сложного состава, который и выделяется в отдельную органическую фазу (ОФ). Исследован состав ОФ, полученной при различных исходных концентрациях ее компонентов.

Установлено, что с увеличением концентраций АП и ПК их концентрация в ОФ увеличивается. С ростом концентрации ПК количество воды в ОФ монотонно уменьшается. При увеличении концентрации гидрофильного компонента – АП при постоянной концентрации ПК процентное содержание воды увеличивается (см. таблицу). То есть повышение концентрации экстрагента не всегда бывает оправданно.

Содержание воды в ОФ, полученной в расслаивающейся системе
АП – ПК – вода

С(АП), моль/л	С(ПК), моль/л	$\omega(\text{H}_2\text{O})$, %
0,30	0,25	9,10
	0,30	8,40
	0,35	7,84
	0,40	7,40
0,40	0,25	12,61
	0,30	10,40
	0,35	9,73
	0,40	8,12
0,50	0,25	12,40
	0,30	11,52
	0,35	10,80
	0,40	9,80

С одной стороны, большое содержание воды в ОФ негативно сказывается на экстракции. Однако, присутствие воды в ОФ способствует экстракции в нее кислот и комплексообразователей в сверхстехиометрических количествах. А это приводит к повышению экстракции ионов металлов в виде ионных ассоциатов. Таким образом, вода при экстракции в расслаивающихся системах играет двойную роль.

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ЭКСТРАКЦИЯ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ
«ВОДА – НЕОНОЛ – СУЛЬФАТ НЕПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА
ИЛИ АММОНИЯ»**

Станкова А.В.^(1,2), Елохов А.М.⁽²⁾

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

⁽²⁾ Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Водорастворимые полимеры и поверхностно-активные вещества активно применяются в процессах разделения и концентрирования, в том числе жидкостной экстракции неорганических и органических загрязнителей, а также биологически активных веществ. Одними из перспективных неионных ПАВ для этих целей являются оксиэтилированные нонилфенолы (неонолы), в связи с чем представляло интерес исследовать возможность разработки экстракционных систем на их основе.

Изотермическим методом сечений изучена растворимость в системах вода – неонол АФ 9-12 – сульфат аммония (сульфат натрия) при 25°C. Полученные диаграммы растворимости имеют одинаковую топологию. Область расслаивания в обеих системах располагается достаточно близко к вершине воды и смещена к стороне сульфат аммония (сульфат натрия) – вода. Большая высаливающая способность сульфата натрия приводит к тому, что площадь области расслаивания в системе с сульфатом натрия несколько больше чем в системе с сульфатом аммония.

На примере системы вода – неонол АФ 9-12 – сульфат аммония установлено, что с ростом температуры область расслаивания приближается к вершине воды и двойной подсистеме ПАВ - вода, то есть наблюдается ее расширение. Указанные закономерности связаны с увеличением высаливающей способности соли и одновременным снижением степени гидратации мицелл ПАВ с ростом температуры.

В изученных системах исследовано распределение ионов железа (III), таллия (III), индия и галлия в присутствии хлороводородной кислоты. Установлено, что во всем исследованном интервале кислотности таллий извлекается количественно. Экстракция остальных исследованных металлов незначительная, степень их извлечения увеличивается с ростом кислотности. Сравнивая экстракцию металлов следует отметить, что замена сульфата натрия на сульфат аммония незначительно сказывается на степени извлечения элементов, как и повышение температуры в присутствии сульфата аммония. Влияние температуры в первую очередь сказывается на расширении интервала кислотности и возможности осуществления экстракции в более кислых растворах. Увеличение температуры или выбор соли с большей высаливающей способностью при прочих равных условиях приводит к меньшему относительному объему экстракта, что позволяет увеличить коэффициент распределения металлов.

ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ФОРМИРОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОЧВЕННЫХ ЦИАНОБАКТЕРИЙ

Трушников П.А.⁽¹⁾, Вахмянина С.А.⁽²⁾, Коротких А.И.⁽²⁾

⁽¹⁾ Вятский государственный университет
610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

⁽²⁾ Вятская государственная сельскохозяйственная академия
610017, г. Киров, Октябрьский пр., д. 133

Методом ВЭЖХ был определен качественный состав экзометаболитов цианобактерии (ЦБ) *Nostoc paludosum*. Обнаружены как полезные вещества, так и цианотоксины, но последние в незначительных количествах. Эти данные указывают на положительное воздействие ЦБ на окружающую среду, хотя и дает опасения из-за наличия токсинов.

Среди полезных веществ по результатам ВЭЖХ были найдены стероиды и их предшественники (андростан и холестан), фитогормоны, отвечающие за рост и развитие растений (каурены и каураны), витамины, которые полезны для всего живого. Наличие комбинации данных веществ в суспензии можно использовать как стимулятор роста и развития для растений, что подтверждено тестами на ячмене. Также были обнаружены фитофлуин, фитоин и зеаксантин, которые являются антиоксидантами, а также борофицин, обладающий подтвержденным антимикробным эффектом. Эта комбинация может проявлять антибактериальную активность и замедлять или останавливать развитие фитопатогенного гриба. Было решено проверить эти данные на практике. Целью исследований стало наблюдение за совместным произрастанием ЦБ рода *Fischerella muscicola*, *Nostoc paludosum*, *Nostoc muscorum*, а также их влияние на развитие фитопатогенного гриба *Fusarium culmorum*. Снятие опыта проводили при достижении в одном из вариантов 100%-ого покрытия песка биопленками (БП) ЦБ (38 суток). В БП определяли численность клеток пропагул гриба (см. таблицу) методом прямого счета на мазках (n = 9).

Влияние цианобактерий на развитие *Fusarium culmorum*

Вариант	Количество пропагул/см ² , *10 ⁷	Длина мицелия, м/см ²
<i>Fusarium culmorum</i>	0,41±0,1	787,2±99,0
Тройная смесь ЦБ + <i>Fusarium culmorum</i>	0,11±0,2	62,0±7,0

Комбинации ЦБ могут влиять на рост друг друга как положительно, так и отрицательно, а также негативно влияют на рост и развитие фитопатогенного гриба *Fusarium culmorum*.

**СОРБЦИЯ ИОНОВ ЗОЛОТА (III) И СЕРЕБРА (I)
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСИЛОКСАНА,
СОДЕРЖАЩЕГО ГРУППЫ РУБЕАНОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ**

Тупасов И.Р.⁽¹⁾, Холмогорова А.С.⁽¹⁾, Неудачина Л.К.⁽¹⁾, Пузырев И.С.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

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

Для проведения сорбции использованы два сорбента, отличающиеся способом синтеза массой 0,0500 г. Приготовленный сорбционный раствор объемом 250,0 см³ содержал ионы золота (III) и серебра (I) с концентрацией каждого из компонентов $5,6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, кислотность среды создавали с помощью соляной кислоты (1,5 моль/дм³). Этот раствор был пропущен через патроны с сорбентами порциями по 10 см³ со скоростью 2 см³/мин. Пропущенный раствор собрали в мерные колбы вместимостью 25,0 см³. Для проведения десорбции приготовлен раствор, содержащий 1 % (масс.) тиомочевины и 1,5 моль/дм³ соляной кислоты. Полученный раствор нагревали до температуры 60–70 °С, после чего его пропускали через патрон с сорбентом 3 раза порциями по 10 см³ со скоростью 1 см³/мин и собирали их в мерную колбу вместимостью 50,0 см³.

Концентрации золота (III) и серебра (I) в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. По полученным результатам рассчитана сорбционная емкость полисилоксанов по каждому иону металлов, построены динамические выходные кривые и оценена степень десорбции золота (III) и серебра (I) с поверхности сорбентов.

По виду динамических кривых следует вывод, что по сравнению с ионами серебра (I) золото (III) извлекается из раствора в наибольшей степени; рассчитанные значения сорбционной емкости составили 0.30 ммоль/г и 0.08 ммоль/г соответственно для золота (III) и серебра (I). Таким образом, исследуемые полисилоксаны пригодны для разделения благородных металлов.

Исходя из рассчитанных значений степени десорбции ионов металлов по двум параллельным измерениям можно сказать, что результаты неоднозначны: степень элюирования колеблется в интервале от 10 до 100 %. В связи с чем необходимо проведение дополнительных исследований.

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

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОМ БЕМИТЕ

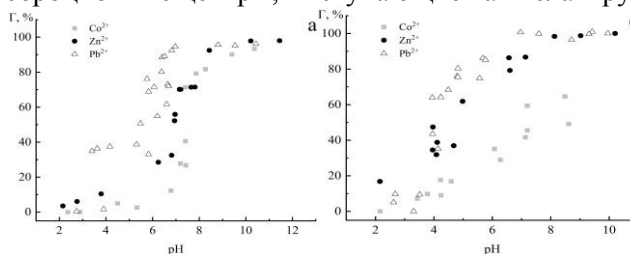
Тюкалов А.В., Ворончихина Е.А., Исламов В.А.

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

Одной из современных экологических проблем является загрязнение воды ионами тяжелых металлов. Для очистки воды получили достаточно широкое распространение сорбционные методы вследствие их высокой эффективности и отсутствия вторичных загрязнителей.

Целью настоящей работы является исследование сорбционных свойств бемита γ -АЮ(ОН), а также бемита, модифицированного нитрильтри(метилфосфоновой) кислотой (НТФ), по отношению к ионам некоторых тяжелых металлов (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+}). Модификация поверхности проводилась путем обработки бемита водными растворами НТФ (0,1 моль/дм³) при 60 °С, в течение 4 ч. Полученный модифицированный сорбент (НТФ-бемит) был исследован методами РФА, РФЭС, ИК- спектроскопии и потенциометрического титрования.

Сорбционными центрами бемита, участвующими в связывании ионов металлов, являются поверхностные ОН-группы (концентрация 1,3 ммоль/г). Механизм связывания ионов металлов бемитом заключается в образовании поверхностных комплексов по схеме: $\equiv\text{AlOH} + \text{M}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{Al-OM}^+ + \text{H}^+$. Устойчивость сорбированного состояния, которое можно охарактеризовать величиной рН, при которой достигается 50% сорбция, изменяется в ряду: Pb^{2+} ($\text{pH}_{50}=5,5$) > Zn^{2+} ($\text{pH}_{50}=7,0$) > Co^{2+} ($\text{pH}_{50}=7,5$). Кривые зависимости сорбции ионов металлов на НТФ-бемите смещены в область более низких значений рН по сравнению с исходным бемитом (см. рисунок). Улучшение сорбционных свойств модифицированного бемита связано с тем, что поверхностно- закрепленная НТФ образует более сильные сорбционные центры, выступающие как хелатирующий лиганд.



Зависимость степени сорбции ионов металлов от кислотности среды на бемите (а) и НТФ-бемите (б). $C_{\text{M}^{2+}} = 1$ ммоль/дм³, $C_{\text{сорбент}} = 1$ г/дм³

Таким образом, сорбционная способность модифицированного бемита увеличивается по сравнению с исходным, что дает возможность более эффективно извлекать ионы тяжелых металлов из водных сред.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИМ ХИТОЗАНОМ

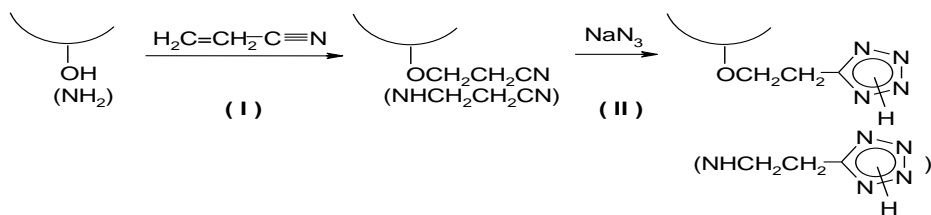
Кашапова Р.И., Шакирова А.А., Акамова Е.В., Шаулина Л.П.

Иркутский государственный университет

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

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

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



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

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

**ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ SCREEN-PRINTED ЭЛЕКТРОДОВ
В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ МЕТОДЕ
ДЛЯ ОЦЕНКИ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ**

Шевченко В.А.^(1,2), Тарасов А.В.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Уральский государственный экономический университет

620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, д. 62

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Мониторинг антиоксидантов выступает инновационным инструментом развития пищевой, косметической и фармацевтической промышленности, медицины и представляет собой актуальную исследовательскую проблему в аналитической химии. Существует два основных подхода к определению антиоксидантов. Первый подход основан на количественном определении отдельных соединений. Второй подход позволяет оценить интегральное (суммарное) содержание антиоксидантов в пробе. Учитывая многообразие антиоксидантных соединений, их возможные синергетические или антагонистические эффекты и вклад неизвестных (редко встречающихся) антиоксидантов в их общее содержание, второй подход является более информативным и менее трудоемким. Одним из таких интегральных показателей является антиоксидантная активность (АОА), определяемая потенциометрическим методом. АОА соответствует концепции эффективной концентрации вещества в аналитической химии и характеризует общее содержание антиоксидантных соединений в анализируемой пробе.

В результате настоящего исследования были изготовлены новые модифицированные screen-printed электроды. Углеродный screen-printed электрод был модифицирован наночастицами коллоидного золота. Серебряный screen-printed электрод был модифицирован смешанным осадком, состоящим преимущественно из хлорида и феррицианида серебра. Эти модифицированные screen-printed электроды были электрохимически охарактеризованы, изучены в отношении долговременной стабильности и использованы в определении АОА растворов (модельных антиоксидантов, напитков) и твердофазных объектов (срезов фруктов и овощей). Результаты, полученные с использованием модифицированных screen-printed электродов, отличались воспроизводимостью и имели статистически незначимыми различиями относительно результатов, полученных при использовании коммерческих электродов.

Авторы выражают благодарность научному руководителю исследования: д.х.н., проф., заслуженному деятелю науки РФ Х.З. Брайниной.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
N-БЕНЗИЛОИЛ-N'-(8-ХИНОЛИЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИНА**

Ярушина Е.И., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.

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

Ацилсульфонилгидразины (АСГ) благодаря наличию гидразидной группы способны к комплексообразованию с ионами цветных металлов, что позволяет использовать их в качестве перспективных хелатообразующих лигандов.

Целью настоящей работы являлось изучение физико-химических свойств N-бензилоил-N'-(8-хинолилсульфонил)гидразина в качестве перспективного хелатообразующего лиганда с дополнительным координационным центром по атому азота хинолильного радикала, а также возможность практического использования данного реагента в процессах концентрирования ионов металлов.

Растворимость реагента изучали спектрофотометрическим, рефрактометрическим и гравиметрическим методами анализа. БХСГ хорошо растворяется в хлороформе, этаноле и в 0,1 моль/л КОН, умеренно растворяется в толуоле и плохо - в гексане.

Для определения возможной области рН комплексообразования исследованы кислотно-основные равновесия в растворах реагента. Для этого были проанализированы спектры поглощения растворов БХСГ в кислых, нейтральных и щелочных средах. Для определения констант кислотной ионизации был использован спектрофотометрический метод. Исследование показало, что исследуемый реагент – слабая двухосновная кислота, диссоциирующая по двум ступеням в зависимости от рН раствора. Константы кислотной диссоциации составили: $pK_{a1}=12,72 \pm 0,35$, $pK_{a2}=14,99 \pm 0,29$.

При проведении флотационного процесса необходимым условием является достаточная устойчивость реагента. Актуально было изучить устойчивость реагента в растворе КОН. Гидролитическую устойчивость реагента в щелочных растворах определяли спектрофотометрическим методом. Исследования показали, что реагент достаточно устойчив к гидролизу. Степень гидролиза БХСГ через 4 часа составила 7,92%.

Одной из характеристик, позволяющих установить возможность применения вещества в качестве флотореагента, является его способность понижать поверхностное натяжение на границе жидкость – газ. Адсорбцию БХСГ на границе раздела вода – воздух изучали сталагмометрическим методом. Исследуемый раствор реагента не проявил поверхностную активность.

На основании результатов исследования можно предположить, что данный реагент может быть использован в процессах экстракции и флотации.

**ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КРЕМНИЯ В ВОДАХ
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ВИДЕ ЖЕЛТОЙ ФОРМЫ
КРЕМНЕМОЛИБДЕНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Багина А.В.⁽¹⁾, Штин Т.Н.⁽²⁾

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

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

В последние годы увеличилось внимание к качеству питьевой воды – как основе здоровья и благополучия человека. Большое внимание уделяется такому показателю качества воды, как кремний.

Согласно СанПиН 2.1.4.1074, кремний определен как высокоопасное вещество, установлен норматив его содержания в питьевой воде – до 10 мг/дм³.

Регулярное употребление воды с повышенным содержанием кремния приводит к нарушениям функций сердечно-сосудистой системы, дисбалансом фосфорно-кальциевого и липидного обмена, образованием камней в мочевых путях.

Массовую концентрацию кремния в воде определяют фотометрическим методом в виде желтой формы $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$ по РД 52.24.433. Однако, при работе с нормативными документами приходится сталкиваться с методическими ошибками при проведении исследований, отсутствием точности полученных результатов и, как следствие, их непригодности для обоснования ПДК кремния в питьевой воде. Поэтому валидация методик количественного химического анализа является актуальной задачей.

Целью данной работы являлась валидация РД 52.24.433. Для достижения цели были изучены системы Si(IV) – компоненты природных вод – H_2O .

По результатам установлено смещение максимума поглощения (λ_{max}) анализируемых проб воды в ближнюю ультрафиолетовую область спектра на 13,8 нм.

При использовании ГСО 8212 происходит занижение оптической плотности анализируемых растворов, чего не наблюдается при использовании в качестве стандартных образцов: ГСО 8934 и аттестованной смеси силиката натрия.

Доказано, что органические соединения кремния с гуминовыми веществами не оказывают влияния на образование желтой формы $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$.

При повышенной общей жесткости воды (более 15 °Ж), также при высокой минерализации воды (более 2 г/дм³) происходит искажение градуировочного графика. Поэтому для надежного определения кремния следует разбавлять пробы воды с повышенной жесткостью и минерализацией.

Подобран оптимальный объем раствора $(NH_4)_2MoO_4$ с массовой концентрацией 5%, необходимый для определения кремния с удовлетворительной точностью. Он составил 3,0 см³.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ ХИНОКСАЛИНОВ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В АПРОТОННОЙ СРЕДЕ

Белина Е.С., Цмокалюк А.Н., Носова Э.В., Азев Ю.Н., Козицина А.Н.

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

Хиноксалин – представитель бензодиазинов, являющийся важнейшим структурным элементом биологически активных соединений. В ряду производных хиноксалинов выявлены антибактериальные, антипротозойные, противоопухолевые и антидепрессантные агенты.

На основе хиноксалин-2-карбоксальдегида были синтезированы хиноксалин-но-2-карбоксалидин-2-аминофенол (1) и (хиноксалин-2-ил)-метиленидразид бензойной кислоты (2). Окислительно-восстановительные свойства соединений (1, 2) были изучены методом циклической вольтамперометрии в ДМСО.

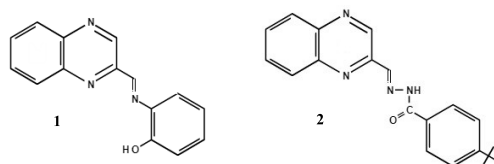


Рис. 1. Структурные формулы 2-замещенных хиноксалинов (1, 2)

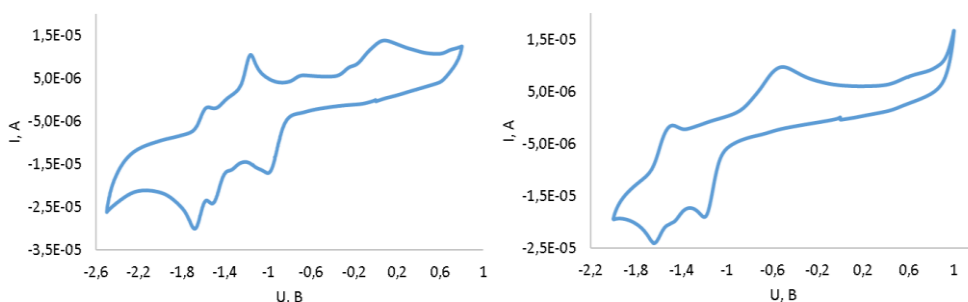


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы соединений (1, 2)

Хроноамперометрическим методом, с использованием уравнения Коттрелла, доказан одноэлектронный характер восстановления пиков при потенциалах -1 В (для соединения 1) и -1.2 В (для соединения 2). Обнаружена линейная зависимость потенциалов восстановления исследуемых пиков и энергии сродства к электрону соединений (1, 2) и незамещенного хиноксалина с коэффициентом достоверности 0.99. Сделано предположение об одноэлектронном характере восстановления исследуемых пиков у соединений всего ряда.

Получена линейная зависимость тока пика одноэлектронного восстановления от концентрации соединений (1, 2) в диапазоне $5 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-3} моль/л ($R^2 = 0.99$).

**СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЫШЬЯКА И СУРЬМЫ
ИЗ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
КОМПОЗИТА MnO_2 /МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЙ ГРАФИТ**

Белозерова А.А.^(1,2), Печищева Н.В.^(1,2), Шуняев К.Ю.^(1,2)

⁽¹⁾ Институт металлургии УрО РАН

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

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Для контроля содержания мышьяка и сурьмы в различных металлургических объектах широко используется атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Однако в ряде случаев чувствительности прямого ИСП-АЭС определения бывает недостаточно и возникает необходимость проводить предварительное разделение и концентрирование.

В данной работе изучена возможность сорбции мышьяка и сурьмы из никельсодержащих растворов, моделирующих продукты разложения металлургических материалов сорбцией на композите MnO_2 /механоактивированный графит.

Механоактивация графита проводилась с помощью высокоэнергетической планетарной мельницы (FritschPulverisette 7) до получения нанокристаллического порошка со средним размером кристаллитов ~ 10 нм и составила 120 минут. Далее проводили ультразвуковую обработку смеси механоактивированный графит/раствор $KMnO_4$ в ультразвуковой ванне в течение 100 минут. Полученный сорбент высушивали при $105^\circ C$.

Сорбцию проводили в статическом режиме с использованием ультразвуковой ванны в течение 30 минут для ускорения установления адсорбционного равновесия. Степень извлечения мышьяка и сурьмы рассчитывали как отношение разницы между исходным и конечным содержанием в растворе к исходному содержанию, выраженное в процентах. Содержание ионов в растворах до и после сорбции определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра «SpectroBlue», фирмы «SPECTRO Analytical Instruments».

При оптимальном значении pH, равном 2, были получены изотермы сорбции мышьяка и сурьмы на композите MnO_2 /механоактивированный графит, которые были обработаны при помощи моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий (№0396-2019-0001).

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Fe^{2+} С ОРТОФЕНАНТРОЛИНОМ*Бельская К.И., Трубачева Л.В.*Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

В воде централизованного водоснабжения содержатся различные макро- и микроэлементы, в том числе железо, ПДК для которого установлен на уровне $0,3 \text{ мг/дм}^3$. Содержание железа общего устанавливается по ГОСТ 4011 фотометрическим методом с использованием ряда органических реагентов: сульфосалициловой кислотой, диапазон определения составляет $0,10 - 2,00 \text{ мг/дм}^3$; 1,10 ортофенантролином, $0,05 - 2,00 \text{ мг/дм}^3$; 2,2 дипиридиллом, $0,05 - 2,00 \text{ мг/дм}^3$.

Во многих технологических процессах необходима особо чистая вода, имеющая низкое содержание ряда компонентов, в том числе ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} . Целью настоящей работы явилось исследование возможности понижения предела обнаружения содержания железа общего.

Предварительно проведено исследование спектрофотометрическим методом процессов комплексообразования ионов Fe^{2+} с 1,10 фенантролином в водном растворе. Ионы Fe^{2+} образуют с 1,10 фенантролином оранжевокрасные комплексные ионы, в которых центральный ион соединен с тремя молекулами лиганда. Fe^{3+} восстанавливали гидрохлоридом гидроксилamina.

В ходе работы определили рабочую длину волны, значение составило 510 нм. Для исследования влияния кислотности среды на процесс комплексообразования построена диаграмма долевого распределения комплекса состава 1:3, установлено, что наиболее высокий выход комплекса наблюдается в диапазоне pH от 3,5 до 5,2. При pH = 8 образуется $Fe(OH)_2$. Состав комплексного соединения определен по графикам серий насыщения. Также определены константы устойчивости комплекса, хорошо согласующиеся с литературными данными ($\beta_1 = 6,5$; $\beta_2 = 11,4$; $\beta_3 = 23,5$).

Изучив кинетику образования ферроина, путем выдерживания растворов (30 мин., 105 мин., 130 мин.), пришли к выводу, что для полного связывания Fe^{2+} с 1,10 ортофенантролином необходимо не более 30 минут.

Была построена градуировочная зависимость, диапазон определения железа составил $0,05-0,4 \text{ мг/дм}^3$. Для установления предела обнаружения ионов железа применялся алгоритм, представленный РМГ 53. Последний предусматривает расчет минимального значения оптической плотности и определяется неопределенностью анализа, которая характеризуется при помощи стандартного отклонения. Так как стандартное отклонение оптической плотности (S_A) зависит от количества определяемого вещества, то оценивалась величина для значения оптической плотности A , соответствующего определяемому минимуму концентрации Fe^{2+} . Установили, что предел обнаружения данным способом составляет $S(Fe_{\text{общ}}) = 0,015 \text{ мг/дм}^3$.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РИБОФЛАВИНА
В КУЛЬТУРАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ ЦИАНОБАКТЕРИЙ МЕТОДАМИ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ И СПЕКТРОФЛУОРИМЕТРИИ***Береснева Т.П., Загоскин М.А.*Вятский государственный университет
610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

Рибофлавин (витамин В₂) – один из наиболее важных водорастворимых витаминов, участник окислительно-восстановительных процессов в организме. Витамин В₂ необходим не только человеку, но и обитателям почвы, деятельность которых определяет нормальное функционирование почвенной экосистемы в целом, в том числе при антропогенном воздействии на последнюю. Источником витамина могут быть почвенные цианобактерии. При всем многообразии методов определения витамина В₂, благодаря своей чувствительности и селективности, выделяется метод спектрофлуориметрии. Методики определения витамина В₂ в культуральной жидкости ЦБ данным методом отсутствуют. Кроме того, самым распространенным и доступным в учебных лабораториях является метод спектрофотометрии, что делает целесообразным исследование возможности его использования. Поэтому целью работы было исследование возможности определения витамина В₂ методами спектрофотометрии и спектрофлуориметрии в культуральной жидкости почвенных цианобактерий.

В ходе работы отработана методика определения витамина В₂ в модельных растворах методами спектрофлуориметрии и спекрофотометрии. Установлено, что между величиной аналитического сигнала, получаемого обоими методами, и концентрацией рибофлавина в водном растворе существует тесная взаимосвязь в диапазоне концентраций: для спектрофлуориметрии – 0, 00016–0,08 мкг/см³, спектрофотометрии – 0,1–20 мкг/см³. Полученные данные говорят о большей чувствительности метода спектрофлуориметрии, чем спектрофотометрии. Определена концентрация рибофлавина в культуральной жидкости *Fischerella muscicola* методом спектрофлуориметрии. Она составила 1,2 мг/дм³. В дальнейшем необходимо провести установку метрологических характеристик методики и при положительном результате исследования метрологических характеристик, рекомендовать методику для контроля содержания витамина В₂ в добавках на основе почвенных цианобактерий.

**ОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ (II) И РУТЕНИЯ (III)
КАК ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ**

Бобаренко А.В., Охохонин А.В., Козицина А.Н.

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

Сахарный диабет является всемирной проблемой общественного здравоохранения. В связи с этим необходим постоянный контроль уровня глюкозы в крови. Поскольку имеющиеся методы определения глюкозы имеют множество недостатков, например, дороговизна оборудования и ферментов, высокая квалификация персонала, необходимость больших объемов анализа, чтобы окупить оборудование, имеется потребность в создании новых чувствительных бесферментных сенсоров.

Одним из перспективных направлений в этой области является применение бесферментных электрохимических сенсоров на основе электрокатализаторов, позволяющих количественно обнаруживать электронеактивные соединения, например, глюкозу.

Органические соединения никеля (II), главным образом комплексы, нашли широкое применение в качестве катализаторов электрохимического окисления ряда органических соединений. Кроме этого, в последнее время перспективным катализатором стал рутений, который проявляет высокую каталитическую активность и долговечность как в кислой, так и в щелочной среде.

Цель данной работы заключалась в исследовании каталитической активности модификаторов на основе смешанных комплексов никеля (II) и рутения (III) в электрохимическом окислении глюкозы и в выборе наиболее эффективного электрокатализатора из рассмотренных.

Исследования проводили с использованием потенциостата/гальваностата Metrohm Autolab PGSTAT128N (Metrohm AG, Нидерланды) и дискового стеклоуглеродного электрода.

В результате данной работы были изучены различные способы модификации электрода с использованием смешанных комплексов Ni^{2+}/Ru^{3+} с лигандами и углеродными наноматериалами в качестве усилителей аналитического сигнала. Установлено, что применение иммобилизованных комплексов Ni^{2+}/Ru^{3+} на углеродных нанотрубках в качестве электрокатализатора имеет преимущество относительно других рассмотренных модификаций электрода, в связи с тем, что при применении этого катализатора в электрохимическом определении глюкозы наблюдаются наибольшая чувствительность. Модификация такого электрода состояла в иммобилизации комплексов Ni^{2+}/Ru^{3+} на углеродные нанотрубки, с последующим нанесением суспензии на электрод. Чувствительность данного модифицированного электрода составила $346 \pm 2,34$ мкА/мМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-00224).

**ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ
СИНТЕЗИРОВАННЫХ 1,2,4 -ТРИАЗОЛО[5,1-С][1,2,4]ТРИАЗИНОВ
И ПИРАЗОЛО[5,1-С][1,2,4]ТРИАЗИНОВ**

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

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

В настоящее время показано, что окислительный стресс, индуцированный вирусной инфекцией, играет важную роль в патогенезе инфекционных заболеваний. Окислительный стресс участвует не только в ведущих метаболических процессах организма, но и регулирует репликацию вируса. Поэтому синтез и исследование препаратов, обладающих одновременно противовирусным и антиоксидантным действием, является актуальной задачей современной химии и медицины. Решением данной задачи занимаются совместно кафедра аналитической химии и кафедра органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института УрФУ.

В настоящее время синтезировано большое количество соединений азолазинового ряда, многие из которых обладают противовирусной активностью [1]. В данной работе синтезированы производные азолазинов: 1,2,4-триазоло[5,1-с][1,2,4]триазины и пиразоло[5,1с][1,2,4]триазины. Данные соединения представляют интерес с точки зрения возможного создания препаратов «двойного действия»: антивирусного и антиоксидантного [2]. Антиоксидантные свойства соединений были исследованы потенциометрическим методом с использованием системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ [3] в качестве модели окислителя нерадикальной природы и с использованием радикал-генерирующей системы 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорида (AAPH) [4]. Исследуемые вещества не вступают в реакцию с окислителями нерадикальной природы, что согласуется с результатами, полученными циклической вольтамперометрией. Ряд синтезированных соединений проявили антирадикальные свойства по отношению к пероксильным радикалами. Полученные значения периодов индукции составили от 18 до 60 минут, значения антирадикальной емкости (АРЕ) от $(0,98 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$ М-экв до $(4,89 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$ М-экв. Такие значения АРЕ сравнимы со значениями АРЕ для природных и синтетических антиоксидантов, применяемых для в фармакологии. В связи с этим, данные соединения являются перспективными для дальнейшего их исследования в качестве потенциальных препаратов двойного действия.

1. Rusinov V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2008. V. 57. P. 985–1014.

2. Ivanova A. et al. // Anal. Bioanal. Chem. 2020. V. 412. P. 5147–5155.

3. Ivanova A., Gerasimova E., Brainina Kh. // Crit. Rev. Anal. Chem. 2015. V. 45, № 4. P. 311–322.

4. Ivanova A., Gerasimova E., Gazizullina E. // Anal. Chim. Acta. 2019. V. 1046. P. 69–76.

РАЗРАБОТКА Vi-СЕЛЕКТИВНОГО ИСЭ НА ОСНОВЕ ПСХМТ

Бурдин М.И.⁽¹⁾, Голуб А.Я.⁽¹⁾, Неудачина Л.К.⁽¹⁾, Пестов А.В.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

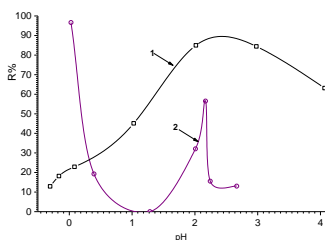
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Одной из важнейших современных проблем является загрязнение окружающей среды различными поллютантами. Висмут присутствует в различных объектах в микроколичествах, что обуславливает необходимость его концентрирования и отделения от сопутствующих ионов с последующим количественным определением. Эти задачи можно решить путём применения комплексообразующих сорбентов с функциональными группами тиомочевины в качестве компонентов мембран ИСЭ. В данной работе в роли такого комплексообразователя предложен тиокарбамоилированный полисилоксан (ПСХМТ), впервые синтезированный по «зольгель»-технологии в ИОС УрО РАН.

Разработка методики аналитического применения ИСЭ предусматривает изучение сорбционных свойств модификатора, в том числе протолитических. Осложняющий протекание сорбционных процессов гидролиз висмута (III) может быть подавлен действием буферных растворов. При сорбции ионов металла из сильнокислого (рН 2–3) универсального буферного раствора (УБС) удаётся достичь сорбируемости на уровне 14 мкмоль/г при коэффициенте распределения 1,5. Однако при концентрации висмута более 10^{-3} М наблюдается осаждение фосфата металла. Исключение из состава УБС фосфорной кислоты позволяет извлекать висмут из более концентрированных растворов, при этом оптимальный рН сорбции смещается в сторону меньших значений (см. рисунок).



Зависимость коэффициента извлечения Вi(III) от рН раствора в присутствии:

1 – УБС, $C_{\text{Вi}^{3+}} = 6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³;

2 – ацетатного и боратного буферных растворов, $C_{\text{Вi}^{3+}} = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³

Сорбционное равновесие достигается в течение 90–100 минут.

Угольно-пастовый электрод, содержащий 1% ПСХМТ, показал установление электрохимического равновесия в течение 20 минут. При подкислении раствора отмечался рост электродного потенциала, причём сенсор с 5%-ым содержанием модификатора на последовательное добавление кислоты реагировал ступенчатым увеличением аналитического сигнала. Зафиксированный отклик УПЭ на ионы водорода затрудняет практическое применение сконструированного сенсора для потенциометрического определения висмута (III).

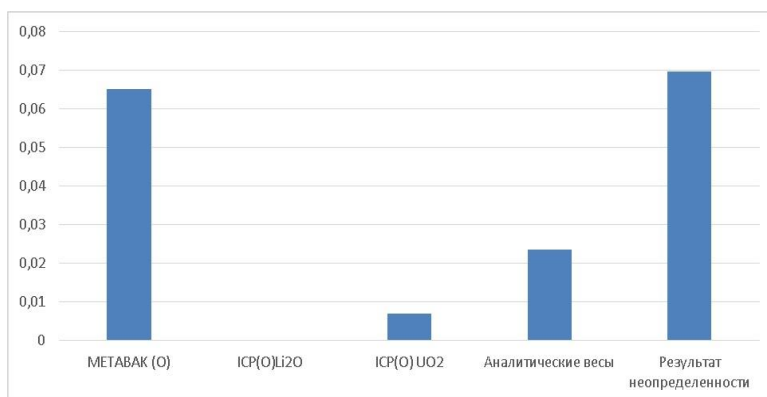
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ РЗМ
В ПРОЦЕССЕ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ***Бурдина А.А.⁽¹⁾, Данилов Д.А.⁽¹⁾, Шишкин В.Ю.⁽²⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Для выделения урана из ОЯТ перспективно использовать пирометаллургические методы переработки. Одним из таких является электрохимическое восстановление UO_2 в расплаве $LiCl$, при этом оксиды РЗЭ восстанавливаться не должны. Степень восстановления оксидов РЗЭ – важный технологический параметр, который необходимо контролировать. Для его определения используют комбинацию методов, каждый из которых вносит погрешность в конечный результат. Отсюда представляет интерес оценки точности методики определения степени восстановления и причин возникновения погрешности.

Для исследования была изготовлена таблетка, состоящая из 95% мелкодисперсного порошка UO_2 , 4% смеси оксидов РЗЭ и 1% металлического Pd. Таблетка подвергалась катодному восстановлению в расплаве $LiCl$ и вакуумному обжигу.

Содержание кислорода в исследуемых таблетках определялось методом восстановительного плавления на газоанализаторе кислорода и азота МЕТАВАК. Для расчетов общей погрешности и ее источников был применен метод Монте-Карло. Установлено, что основной вклад в погрешность измерения вносит система определения газообразующих примесей МЕТАВАК (см. рисунок).

Таким образом, представляет интерес уменьшить воздействие данного фактора на общую погрешность.



Неопределенности, вносимые разными факторами

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО СЕНСОРА**

Бухаринова М.А., Стожко Н.Ю.

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

Аскорбиновая кислота (АК) – вещество с антиоксидантными свойствами, которое необходимо для нормального функционирования человеческого организма. АК играет важную роль в окислительно-восстановительных процессах, углеводного обмена и свертываемости крови, является мощным иммуностимулятором. Как известно, АК не образуется в организме человека самостоятельно, а её потребность восполняется с помощью продуктов питания, напитков и фармпрепаратов. Наиболее богатыми источниками АК являются овощи, фрукты, ягоды и их соки. Кроме того, АК широко используется в качестве пищевой добавки, выполняющей роль регулятора кислотности и стабилизатора окраски. Однако избыточное употребление АК может нанести вред организму, вызывая повышенную свертываемость крови, возникновение камней в почках. Исходя из вышеизложенного, следует важность и необходимость контроля содержания АК.

Для определения АК достаточно часто используют электрохимические методы, в которых сенсор выполняет основную функцию формирования аналитического сигнала, обеспечивает чувствительность и селективность измерений. При разработке сенсоров для улучшения их аналитических характеристик применяют разнообразные материалы: углеродные нанотрубки и графен, металлические и оксидные наночастицы, полимерные пленки. При этом чаще всего субстратом служит стеклоуглеродный электрод, конструктив которого не позволяет использовать его в портативных устройствах.

В работе предлагается сенсор для определения АК на основе гибкой планарной подложки из углеродной вуали, которая обладает хорошей электропроводностью и активной площадью поверхности, и наночастиц золота, полученных по «зеленой» технологии.

Аналитический сигнал АК линеен в широком диапазоне концентраций (1-5750 мкМ). Предел обнаружения составил 0.05 мкМ. Установлено, что определению АК не мешают избытки яблочной, лимонной, винной кислот и глюкозы. Аprobация сенсора была успешно проведена на образцах фруктовых соков без их предварительной пробоподготовки. Хорошую воспроизводимость и достоверность результатов подтверждают величины S_r (<0.07) и Recovery (99-111%).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 17-03-00679 А.

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА (I)
С СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМИ РЕАГЕНТАМИ***Бучина П.В., Капитанова Е.И., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Известно, что сульфозетилирование различных аминополимеров с их последующей сшивкой позволяет получить сорбенты, селективные по отношению к серебру (I) [1,2]. Ранее показано, что сорбенты на основе сульфозетилированного полиэтиленimina (СЭПЭИ) в большей степени извлекают ионы меди (II) по сравнению с ионами серебра (I) [3]. Актуальной задачей с точки зрения обоснования селективных свойств сорбентов на основе СЭПЭИ является исследование комплексообразования водорастворимых сульфозетилированных реагентов с серебром (I).

Целью работы является определение констант устойчивости комплексов, образуемых сульфозетилированным полиэтиленiminiном со степенями замещения 0.58, 0.74 (СЭПЭИ 0.58, 0.74 соответственно) и (1,3-дигидрокси-2-метилпропан-2-ил)таурина с ионами серебра (I).

Исследование комплексообразующих свойств реагентов проводили методом потенциометрического титрования при ионной силе (μ) 0.1 моль/дм³ KNO₃, используя иономер И-160МИ со стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7. В качестве титранта использовали свободный от карбонатов 0.2366 моль/дм³ раствор гидроксида калия. По полученным данным строили линейную зависимость параметров n (среднее лигандное число) и $[L]$ (равновесная концентрация лиганда) и рассчитывали константы устойчивости комплексов серебра (I) с предложенными реагентами методом полунейтрализации Бьеррума [4].

Установлено, что значения констант устойчивости комплексных соединений ионов серебра (I) с СЭПЭИ 0.58, СЭПЭИ 0.74 и (1,3-дигидрокси-2-метилпропан-2-ил)таурином состава 1:2 составили 8.33, 5.17 и 6.35, соответственно.

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

2. Петрова Ю.С., Неудачина Л.К. // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58. С. 697–701.

3. Капитанова Е.И., Землякова Е.О., Пестов А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2019. № 6. С. 1252–1256.

4. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. С. 153–159.

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

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Fe^{2+} С 2,2-ДИПИРИДИЛОМ

Воробьева М.И., Трубачева Л.В.

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

В воде централизованного водоснабжения содержатся различные макро- и микроэлементы, в том числе железо, ПДК для которого установлен на уровне 0,3 мг/дм³. Содержание железа общего устанавливается по ГОСТ 4011-72 фотометрическим методом с использованием ряда органических реагентов: сульфосалициловой кислотой, ортофенантролином и 2,2-дипиридиллом. Согласно данному нормативному документу диапазон определения железа с дипиридиллом составляет 0,05-0,2 мг/дм³. Во многих технологических процессах необходима особо чистая вода, имеющая низкое содержание ряда компонентов, в том числе ионов Fe (2+, 3+). Целью данной работы явилось исследование возможности понижения предела обнаружения содержания железа общего.

Предварительно проведено исследование спектрофотометрическим методом процесс комплексообразования ионов железа (II) с дипиридиллом в водном растворе в области pH 3,5-8,5 с образованием окрашенного в красный цвет комплексного соединения. Интенсивность окраски пропорциональна массовой концентрации железа. Восстановление трехвалентного железа до двухвалентного проводится гидроксиламином. Окраска развивается быстро и устойчива в течение нескольких дней.

Для определения процесса комплексообразования мы сняли спектры поглощения растворов железа (II), дипиридила и комплексного соединения. Установлено, что данный комплекс максимально поглощает при длине волны 520 нм. Следующим шагом в исследовании явилось определение pH раствора, при котором происходит более полное связывание иона металла в комплекс. Для этого построена диаграмма долевого распределения комплекса состава 1:3 от pH. Выявлено, что наиболее высокий выход комплекса наблюдается в диапазоне pH от 3,0 до 5,0. При pH = 7,5 образуется гидроксид железа (2+). Состав комплексного соединения определен по графикам серий насыщения. Также определены константы устойчивости комплекса, хорошо согласующиеся с литературными данными ($\beta_1 = 4,2$; $\beta_2 = 9,2$; $\beta_3 = 17,02$).

Нами построена градуировочная зависимость, из которой найден диапазон определения железа (II) 0,05 – 1,0 мг/дм³. Для установления предела обнаружения железа (III) применялся алгоритм, представленный в РМГ 53. Последний предусматривает расчёт минимального значения оптической плотности и определяется неопределенностью анализа, которая характеризуется при помощи стандартного отклонения. Так как стандартное отклонение оптической плотности зависит от количества определяемого вещества, то оценивалась его величина для значения оптической плотности, соответствующего определяемому минимуму концентрации ионов Fe^{3+} .

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ РУБЕАНАТА МЕДИ (II)
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ***Демиденко Д.А., Холмогорова А.С., Неудачина Л.К.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Рубеановодородная кислота образует устойчивые окрашенные комплексные соединения с рядом переходных металлов. Ранее спектрофотометрическим методом анализа было исследовано комплексообразование меди (II) с рубеановодородной кислотой в водном растворе [1]: установлены условия комплексообразования, рассмотрена кинетика, определён состав и рассчитана константа устойчивости. Однако данный метод не позволил определить структуру комплекса, что явилось целью данной работы.

Для достижения поставленной цели был выделен рубеанат меди (II) в твердом виде путем сливания горячих концентрированных растворов меди (II) ($C = 0,001$ моль/л) и РВК ($C = 0,001$ моль/л), спустя сутки осадок отфильтровали и высушили. Комплексное соединение исследовали методом ИК-спектроскопии на ИК Фурье-спектрофотометре с приставкой НПВО.

На ИК-спектре рубеановодородной кислоты наблюдаются пики в диапазоне частот от 1100 до 1400 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям $\text{C}=\text{S}$ связи, и в диапазоне частот от 600 до 700 см^{-1} , которые соответствуют неплоским деформационным колебаниям аминогрупп ($-\text{NH}_2$). При исследовании ИК-спектра рубеаната меди (II) наблюдается гипсохромный сдвиг характеристических полос поглощения при 1194 и 602 см^{-1} , что свидетельствует об участии атомов азота и серы в образовании координационных связей с ионами металла. Аналогичные результаты были получены при исследовании рубеаната меди (II) на поверхности полисилоксана [2].

1. Демиденко Д.А., Холмогорова А.С., Неудачина Л.К. Изучение комплексообразующих свойств меди (II) и РВК спектрометрическим методом анализа // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл. XXIX Всерос. студ. науч. конф., УрФУ. Екатеринбург, 2019. С. 88.

2. Демиденко Д.А., Мельник Е.А., Холмогорова А.С. Изучение комплексных соединений меди (II), кобальта (II) и никеля (II) с рубеановодородной кислотой спектроскопическими методами // Региональная конференция по фундаментальной и прикладной химии «Химия-XXI век» : тез. докл. конф., УдГУ. Ижевск, 2019. С. 36.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ
ОЛИГОПЕПТИДОВ ГЛИЦИНА С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ
МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА**

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

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

Исследование процессов комплексообразования в водных растворах является важной задачей в различных областях химии, биологии, медицины. Одними из основных характеристик этих процессов являются константы устойчивости образующихся комплексов. Для их определения применяют различные физико-химические методы (электрохимические, спектроскопические). В последнее время все чаще для определения констант устойчивости комплексов используется современный и постоянно развивающийся метод капиллярного электрофореза (КЭ). Преимуществами метода КЭ по сравнению с другими является малый объем проб, экспрессность. Метод КЭ в основном применяется для определения констант устойчивости комплексов при соотношении комплексообразователя и лиганда 1:1 и 1:2 для растворимых в воде соединений.

В последнее время возрос интерес к аминокислотам как к полидентатным лигандам, которые способны образовывать комплексы различного состава с ионами тяжёлых металлов. Такие комплексы представляют интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения, например, как возможные антитоды или фармацевтические препараты. Целью данной работы является исследование возможностей капиллярного электрофореза при определении констант устойчивости комплексных соединений переходных металлов с олигопептидами глицина, а именно глицилглицина (ГГ) и диглицилглицина (ГГГ).

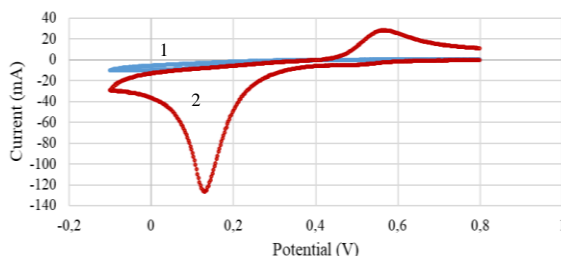
Регистрацию электрофореграмм (ЭФГ) и спектров поглощения растворов проводили на системе капиллярного электрофореза «Капель 105М» (ГК «Люмэкс», Россия) с немодифицированным кварцевым капилляром (внутренний диаметр 75 мкм, эффективная длина 50 см, общая длина 60 см). Детектирование проводили в УФ-области при 200 нм. Напряжение +25 кВ. Электрофореграммы обрабатывали при помощи программного обеспечения «Elfofun».

С помощью метода КЭ были определены общие константы устойчивости комплексов ГГГ и ГГ с ионами некоторых тяжёлых металлов. Полученные константы устойчивости хорошо согласуются с данными, определёнными другими методами.

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ НАНОЧАСТИЦ
МАГНЕТИТА В ВОДНОЙ СРЕДЕ***Ждановских В.О., Михалёва Л.А., Питус В.А., Свалова Т.С., Козицина А.Н.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Электрохимические иммуносенсоры являются наиболее перспективными устройствами для экспресс-диагностики различных патогенов, ввиду высокой точности детектирования, простоты использования и доступности. Использование наночастиц магнетита в качестве электрохимических меток позволяет обеспечить необходимую чувствительность сенсора.

Целью работы является исследование характера окислительно-восстановительных превращений наночастиц магнетита Fe_3O_4 в водной среде и получение стабильного и воспроизводимого электрохимического сигнала для последующего использования в конструкциях электрохимических иммуносенсоров. В настоящей работе наночастицы магнетита были получены методом соосаждения [1]. Электрохимические измерения проводили методами ЦВА на анализаторе Autholab Type III. Предварительно окисляемые при потенциале 0,8 В в среде 0,1 М HCl наночастицы Fe_3O_4 далее подвергали восстановлению в условиях линейного изменения потенциала электрода в области 0,8 – (-0,3) В (см. рисунок). В ходе проведенных исследований установлена возможность протекания окислительно-восстановительных превращений наночастиц магнетита в водной среде. Исследуемый процесс сопровождается появлением выраженного катодного пика при потенциале 0,1 В. Показано, что исследуемый процесс зависит от pH раствора фонового электролита, параметров регистрации электрохимического сигнала и концентрации наночастиц в модифицирующей суспензии.



Катодно-анодная вольтамперограмма предварительно окисленных наночастиц Fe_3O_4 (1 – фоновый электролит 0,1 М HCl, 2 – наночастицы магнетита Fe_3O_4)

Полученные результаты будут использованы далее при разработке бесферментного электрохимического иммуносенсора для определения бактерий *E.coli* и антигена вируса кори.

1. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acid media // IEEE MAG. 1981. V. 17, iss. 2. P. 1247–1248.

КИНЕТИКО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРАЗИНА ПО ИНГИБИРОВАНИЮ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МАЛАХИТОВОГО ЗЕЛЕНОГО БРОМАТ-ИОНОМ

Захарова Д.М., Данилина Е.И.

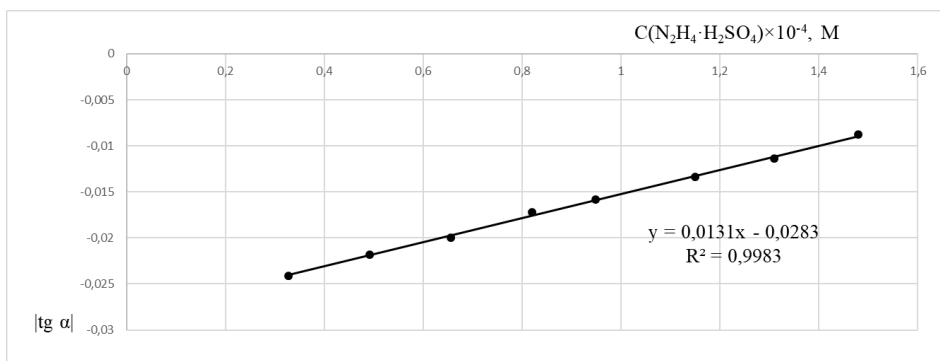
Южно-Уральский государственный университет
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76

Гидразин и его производные активно применяются в промышленности, сельском хозяйстве, при производстве ракетного топлива. Они очень токсичны, поэтому чрезвычайно важен контроль их содержания в окружающей среде. Кинетико-фотометрические методы определения гидразина просты, высокочувствительны и часто используются для определения гидразина и его производных в водных растворах, основываясь на восстановительных свойствах гидразина.

В данной работе описан предложенный впервые кинетико-фотометрический метод определения гидразина, основанный на реакции окисления малахитового зеленого бромат-ионом. В процессе окисления малахитового зеленого окраска постепенно исчезает, присутствие гидразина и его производных в реакционной смеси ингибирует обесцвечивание раствора, уменьшая наклон кинетической кривой ($\text{tg } \alpha$). Возможный механизм процесса описывается уравнениями:

- 1) $2\text{BrO}_3^- + 10\text{Cl}^- + 12\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Br}_2 + 5\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{X}_2 + (\text{N}_2\text{H}_6)_2^+ \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 4\text{X}^-$.

Измерения были выполнены с помощью спектрофотометра ECOVIEW В-1100, при длине волны 614 нм. Градуировочный график (см. рисунок) был получен после нахождения оптимальных концентраций компонентов системы: $\text{C}(\text{HCl}) = 2,6 \times 10^{-2} \text{ М}$; $\text{C}(\text{KBrO}_3) = 3,0 \times 10^{-4} \text{ М}$; $\text{C}(\text{KCl}) = 1 \text{ М}$; $\text{C}(\text{MG}) = 2,8 \times 10^{-5} \text{ М}$.



Градуировочный график в координатах $\text{tg } \alpha - \text{C}(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4) \times 10^{-4}, \text{ М}$

Полученный градуировочный график описывается уравнением прямой и обработан ЛМНК: $y = (0,0131 \pm 0,0002)x - (0,0283 \pm 0,0002)$, график линеен в диапазоне концентраций сульфата гидразина $(0,33-1,48) \times 10^{-4} \text{ М}$. Метрологические характеристики определения: $S_r = 1,8 \%$, $\text{C} \pm \Delta\text{C} = (11 \pm 2) \times 10^{-6} \text{ М}$, $\delta = 0,6 \%$.

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

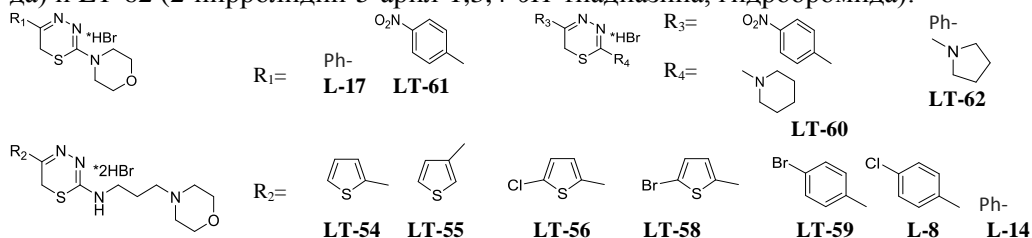
Игдисанова Д.И., Емельянов В.В., Сидорова Л.П., Цейтлер Т.А.,

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

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

Актуальной задачей современной медицины и химии является поиск новых противодиабетических средств, сочетающих антиоксидантную, антигликирующую и антигипергликемическую активность. Подобное сочетание было ранее выявлено в исследованиях у представителей класса 1,3,4-6H-тиадиазинов [1].

Исследованы *in vitro* антиоксидантная (АОЕ) и антирадикальная емкость (АРЕ) линейки синтезированных замещенных 1,3,4-6H-тиадиазинов: LT-54, LT-55, LT-56, LT-58, LT-59, L-8 и L-14 (2-аминопропилморфолино-5-арил- и 2-аминопропил-морфолино-5-гетерил-1,3,4-6H-тиадиазинов, дигидробромидов), а также соединений L-17 и LT-61 (2-морфолино-5-арил-1,3,4-6H-тиадиазинов, гидробромидов), LT-60 (2-пиперидин-5-арил-1,3,4-6H-тиадиазина, гидробромид) и LT-62 (2-пирролидин-5-арил-1,3,4-6H-тиадиазина, гидробромид):



Проведены исследования антиоксидантных свойств методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и потенциометрии с окислителем $K_3[Fe(CN)_6]$ [2]. АОЕ была обнаружена у некоторых соединений и убывает в ряду: L17>LT-55~LT-61>LT-59. Определена АРЕ соединений по механизму передачи протона [3]. Ингибирующими свойствами по отношению обладают все соединения из исследуемой линейки, за исключением LT-55 и LT-62. Периоды индукции изменяются в широком диапазоне от 4 до 60 минут.

Таким образом, исследуемый класс замещенных 1,3,4-6H-тиадиазинов проявляет различную активность по отношению к окислителям радикальной и нерадикальной природы и перспективны для дальнейшего исследования.

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

2. Ivanova A.V., Gerasimova E.L., Brainina Kh.Z. // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2015. V. 4. P. 311–322.

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

**СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ИОНОВ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ХЕМОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА PLS**

Калинина О.В., Лакиза Н.В., Расин О.В.
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Загрязнение биосферы токсичными металлами представляет собой серьезную проблему, обусловленную тем, что металлы в природной среде не разлагаются и способны концентрироваться в объектах экосистемы. Именно поэтому, в настоящее время очень остро стоит проблема не только очистки воды от ионов токсичных металлов, но и мониторинга загрязнения ими природных вод.

Целью настоящей работы является оценка возможности применения метода ИК-спектроскопии диффузного отражения (ИКДО) для одновременного определения металлов в фазе сорбента.

Объектом исследования данной работы является выпускаемый промышленностью универсальный катионит КУ-1, одновременно извлекающий из азотно-кислых растворов ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в диапазоне кислотности 2.0–6.5. При этом степень извлечения всех ионов металлов практически не зависит от кислотности раствора и для ионов меди (II) составляет 93–95 %, для остальных исследованных металлов более 97 %. Установлено, что равновесие в системе «ионит – раствор солей металлов» достигается за 30 минут.

Полученные ИК-спектры диффузного отражения КУ-1, содержащего разные ионы металлов, свидетельствуют о невозможности выделения такого волнового числа, при котором будет наблюдаться поглощение только одного компонента. В такой ситуации не представляется возможным применение простых математических методов одномерной калибровки, основанных на законе Бугера–Ламберта–Бера, для количественной оценки содержания аналита в исследуемой пробе. Для решения подобных задач в последнее время успешно применяется такой хемометрический метод многомерной калибровки как метод проекции на латентные структуры (PLS).

Калибровочные модели для определения ионов токсичных металлов в фазе катионита были построены в интервале волновых чисел 7400–400 cm^{-1} с использованием обучающего и проверочного набора, состоящих из 61 и 16 образцов соответственно. Оптимальными параметрами для определения ионов токсичных металлов методом ИКДО является предварительная обработка спектров по методу Савицкого–Голея со значением степени полинома равным 3. Анализ полученных данных показывает, что для всех металлов получены удовлетворительные модели, для которых значения коэффициентов корреляции высоки, а стандартные погрешности предсказания низки.

Таким образом, метод ИКДО в сочетании с регрессией ПЛС может быть использован для одновременного определения ионов токсичных металлов непосредственно в фазе сорбента.

ИЗУЧЕНИЕ СООСАЖДЕНИЯ ГЕРМАНИЯ НА ОСАДКЕ СОСТАВА Na_3FeF_6

Калинина Н.Ю.⁽¹⁾, Майорова А.В.⁽²⁾, Пупышев А.А.⁽¹⁾

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

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

На сегодняшний день металлургические материалы широко используются во многих отраслях промышленности, к химическому составу которых предъявляются повышенные требования. Во избежание дефекта продукции необходимо контролировать содержание микрокомпонентов. Так, микроколичества Ge, поступающие с исходным сырьем (горные породы, руды, золы и т.д.), могут ухудшать прочностные характеристики получаемой продукции. Прямое определение содержания Ge в металлургических материалах методом ИСП-АЭС затруднено из-за спектральных и неспектральных помех от присутствующих в составе макрокомпонентов Ni, Cr, Mo, Co и W. Поэтому требуется предварительное отделения матрицы от аналитов.

В работе проведены исследования по нахождению оптимальных значений pH соосаждения на осадке состава Na_3FeF_6 . В качестве коллектора использовали Fe (3+), осадителя – фторид натрия, а комплексообразующего агента – фтороводородную кислоту (для ингибирования выпадения вольфрамовой кислоты). Перед процедурой осаждения по индикаторной бумаге ($pH = 0.0-1.8$) доводили pH до значений: меньше 0.0, 0.0, 0.3, 0.6, 0.8, 1.0, приливая порциями 2 М раствор NaOH. Измерение концентрации Ge проводили как в фильтрате, так и в осадке, предварительно растворенном с помощью концентрированной фтороводородной кислоты.

Найдено, что с ростом значения pH наблюдается уменьшение/увеличение относительного содержания хрома в фильтрате/осадке от исходного, что не приводит к разделению микро- и макрокомпонента с помощью используемой процедуры соосаждения на осадке состава Na_3FeF_6 . Наблюдается спектральное наложение от хрома на аналитические линии аналита. Содержание в осадке остальных макрокомпонентов (Ni, Mo, Co и W) минимально. В используемых условиях эксперимента не наблюдается полного осаждения Ge на осадке состава Na_3FeF_6 . Относительное содержание Ge в фильтрате составляет до 20 мас.% от исходного. Полученные осадки являются труднорастворимыми и из них не удастся полностью выщелочить Ge. При значении pH меньше 0.0 содержание Ge в осадке после процедуры выщелачивания составило более 75% масс. от начального.

Целью дальнейших исследований является поиск условий полного осаждения германия и его выщелачивание из осадка состава Na_3FeF_6 .

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ
ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ Cu и Zn МЕТОДОМ МК ИСП-МС
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМОЛЫ AG MP-1**

Карнова С.В.^(1,2), Стрелецкая М.В.⁽²⁾, Солошенко Н.Г.⁽²⁾, Окунева Т.Г.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт геологии и геохимии УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

Изотопный состав меди и цинка вызывает живой интерес исследователей в различных областях науки: геохимии и гидрологии, а также экологии при изучении источников и путей миграции загрязнений в областях рудодобычи и предприятий по производству меди и цинка. На сегодняшний день, мультиколлекторные магнитосекторные масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой (МК ИСП МС) в сочетании с методом внешней стандартизации или бреккетинга (SSB, standard-sample bracketing) полностью соответствуют современным требованиям прецизионности. Хроматографическая подготовка должна исключать возможность фракционирования изотопов аналита между адсорбированными на смоле металлами и их водными ионами в растворе элюата, одновременно обеспечивая простоту и экспрессность самой процедуры.

Целью работы являлась валидация методики изотопного анализа меди и цинка в технике бреккетинга методом мультиколлекторной (МК) ИСП-МС с их предварительным хроматографическим выделением.

Для проведения работ использовали помещения с классами чистоты 6, 7 ИСО Института геологии и геохимии УрО РАН. Хроматографическое выделение меди и цинка проводили на смоле AG MP-1 (Bio-Rad, США). Измерения изотопного состава меди и цинка проводили методом бреккетинга на МК-ИСП-МС Neptune Plus. Для оценки метрологических характеристик методики использованы сертифицированные стандартные образцы базальтов BHVO-2 и BCR-2, а также андезита AGV-2 (USGS, США).

В качестве предварительного сравнительного анализа различных параметров слоя смолы AG MP-1 для получения фракций Cu и Zn, были построены кривые элюирования мультиэлементного раствора. Для меньшей высоты слоя смолы, Cu-фракция содержит значительное количество кальция по отношению к массе элюированной меди. Цинковые фракции для обоих типов колонок отличаются высокой степенью чистоты. Полученные для стандартных образцов BCR-2, BHVO-2 и AGV-2 значения $\delta^{65}\text{Cu}$ и $\delta^{66}\text{Zn}$ хорошо согласуются с литературными данными.

Исследование выполнено в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» при финансовой поддержке проекта РФФИ 20-09-00194.

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТОВ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ СТРОНЦИЯ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ СМОЛЕ Sr RESIN

Касьянова А.В.^(1,2), Стрелецкая М.В.⁽²⁾

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

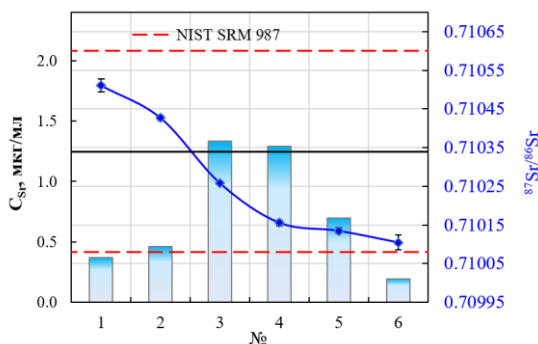
⁽²⁾ Институт геологии и геохимии УрО РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

Вариации изотопного состава Sr в различных природных объектах используются для идентификации происхождения объектов окружающей среды и выявления фальсификаций пищевых продуктов.

Перед проведением изотопного анализа осуществляют хроматографическое выделение Sr. Известно, что хроматография может вызывать массовое фракционирование изотопов, что может привести к появлению изотопного сдвига между очищенной стронциевой фракцией и исходной пробой и, таким образом, привести к дополнительной ошибке в конечном результате измерения. Поэтому целью данного исследования было изучение эффектов фракционирования изотопов Sr на хроматографической смоле SR Resin (Triskem inc., Франция).

Для оценки фракционирования изотопов ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr и ^{88}Sr на хроматографической смоле через колонку было пропущено стандартный раствор стронция NIST SRM 987. Для анализа были собраны 6 фракций элюата и измерено в них $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Измерения изотопного состава стронция проводили методом бреккетинга на МК-ИСП-МС Neptune Plus.

На рисунке представлены полученные зависимости измеренного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ от объема элюата.



Фракционирование изотопов по смоле Sr Resin

В процессе разделения Sr с использованием смолы SR Resin происходит минимальное масс-фракционирование изотопов. Но при этом совокупное соотношение изотопов после процедуры разделения не отражает обнаруживаемого изотопного фракционирования и в пределах ошибки совпадает с сертифицированным значением.

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТРИПТОФАНА
СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА***Копытова Е.В., Лебедева Е.Л., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Триптофан – незаменимая ароматическая α -аминокислота, входящая в состав многих белков. Нехватка триптофана даже в течение непродолжительного времени приводит к снижению содержания белков в плазме крови и тканях. При нехватке триптофана уменьшается масса тела, возникает помутнение роговицы, катаракта, облысение, анемия т.д. Для определения триптофана в плазме крови и внутренних органах применяются хроматографические, калориметрические, спектрофотометрические методы анализа, а также метод капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ). Однако сложный состав анализируемых объектов, а также низкая концентрация триптофана в них определяют необходимость использования методов разделения и концентрирования на стадии пробоподготовки.

Данная работа посвящена определению оптимальных условий концентрирования триптофана сорбентом на основе сульфозетилированного хитозана со степенью замещения 1.0 (СЭХ 1.0).

Синтез сорбента описан в [1]. Нами изучена сорбция триптофана на СЭХ 1.0 в интервале рН от 2 до 11, исходная концентрация аминокислоты составляла 10^{-5} моль/дм³. Концентрацию триптофана в растворах до и после сорбции устанавливали методом КЗЭ. Электрофоретические измерения проводили на системе капиллярного электрофореза Капель–105М (ГК «Люмэкс») с немодифицированным кварцевым капилляром (общая длина–300–700 мм, эффективная длина–95мм диаметр–30–100 мкм). В качестве фонового электролита использовали боратный буферный раствор (рН 9,18). Ввод пробы осуществляли гидродинамически в течение 10 с при 30 мбар. Длина волны детектирования составляла 190 нм, напряжение +25 кВ.

По результатам эксперимента установлено, что триптофан извлекается СЭХ 1.0 в наибольшей степени в интервале рН 2–3. Дальнейшее увеличение рН до 7 приводит к уменьшению сорбции исследуемой аминокислоты вплоть до значений 7–8 мкмоль/г, что соответствует степени извлечения аналита, равной 50–70%. В интервале рН 8–11 степень извлечения триптофана составляет 40–45%. Вид зависимости сорбции триптофана на СЭХ 1.0 от рН, вероятно, объясняется уменьшением степени протонирования аминогрупп сорбента и увеличением депротонирования аминокислоты. Исходя из полученных данных, можно предположить преимущественно электростатический механизм извлечения рассматриваемой аминокислоты сорбентом на основе хитозана.

Таким образом, можно заключить, что сульфозетилированный хитозан является перспективным материалом для концентрирования триптофана.

1. Petrova Yu.S., Pestov A.V., Usoltseva M.K. et al. // J. Hazard. Mater. 2015. V. 299. P. 696–701.

**ДИНАМИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ КОБАЛЬТА (II)
МАТЕРИАЛОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА***Красильникова О.Д., Капитанова Е.И., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Метод динамического сорбционного концентрирования является быстрым и экономичным способом селективного извлечения ионов металлов из различных объектов. Целью настоящей работы было изучение влияния кислотности среды на извлечение ионов кобальта (II) сорбентами на основе полиэтиленimina со степенями сульфэтилирования 0,74 (СЭПЭИ 0,74) и 0,34 (СЭПЭИ 0,34) в динамическом режиме. Сорбенты синтезированы в ИОС УрО РАН под руководством к.х.н. А. В. Пестова по методике, описанной в [1].

Исходный раствор с концентрацией ионов кобальта (II) $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ пропускали порциями по 10,0 см³ через концентрирующий патрон, содержащий навеску сорбента (0,0200 г) со скоростью 2 см³/мин. Кислотность среды создавали аммиачно-ацетатными буферными растворами рН 5-7. Десорбцию кобальта (II) проводили 1 моль/дм³ хлороводородной кислоты. Концентрацию ионов металла в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Solaar М6.

По полученным динамическим выходным кривым сорбции ионов кобальта (II) СЭПЭИ 0,34 и СЭПЭИ 0,74 при разных рН рассчитаны значения динамической обменной емкости сорбентов (см. таблицу).

Влияние кислотности среды на динамическую обменную емкость СЭПЭИ
(*q*, ммоль/г)

Сорбент	рН 5,0	рН 6,0	рН 7,0
СЭПЭИ 0,74	0,04	0,19	0,61
СЭПЭИ 0,34	0,14	-	0,61

Ранее [1] показано, что СЭПЭИ проявляет селективные свойства к ионам меди (II) в статических условиях. Настоящая работа проведена с целью подбора условий для снижения сорбции сопутствующих ионов металлов в динамическом режиме. Установлено, что увеличение степени модифицирования полиэтиленimina слабо влияет на сорбцию ионов кобальта (II), однако при рН 5,0 его извлечение меньше. Это обстоятельство позволяет предположить, что данные условия будут оптимальными для селективного извлечения ионов меди (II) СЭПЭИ 0,74 в динамических условиях.

1. Капитанова Е.И., Землякова Е.О., Пестов А.В. и др. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2019. № 6. С. 1252–1256.

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

СОЗДАНИЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА В ВИДЕ Co^{3+} МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Лялина К.Д., Кулаков В.Н., Фокина А.И.

Вятский государственный университет

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

Существуют методики определения кобальта в виде Co^{2+} в растворах методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА) [1]. Определение кобальта в виде Co^{3+} не описано. Поэтому цель работы – разработка методики определения Co^{3+} в растворах методом инверсионной вольтамперометрии с дисковым вращающимся электродом.

В ходе работы установлены параметры количественного определения Co^{3+} в растворах с точно известной концентрацией. Для времени накопления равного 60 сек. линейная зависимость между концентрацией и площадью пика на вольтамперограмме наблюдается в диапазоне от 0,08 до 0,8 мкг $\text{Co}^{3+}/\text{дм}^3$. Для сравнения – предел обнаружения кобальта в виде двухвалентного по методике, аттестованной и предназначенной для прибора, составляет 10 мкг/дм³. На основе полученных данных построен градуировочный график, описываемый уравнением – « $y = 11636x + 451,89$ » с коэффициентом детерминации равным 0,99. Рассчитаны такие показатели как правильность помощью метода «введено-найденно») и повторяемость [2].

Величина показателя повторяемости методики составила 9,5% ($n = 45$, $P = 0,95$). Для сравнения – величина повторяемости по аттестованной методике определения в виде кобальта двухвалентного для диапазона измеряемых концентраций (10–500 мкг/дм³) составляет 10–20% в зависимости от объекта анализа (пробы воды различного назначения). Не исключено, что величина повторяемости при определении кобальта в виде кобальта трехвалентного в пробах подобных объектов будет больше.

Выводы

1. Впервые установлены некоторые метрологические характеристики методики определения кобальта методом ИВА в виде Co^{3+} .
2. Данную методику необходимо развивать в связи с её высокой точностью при определении малых концентраций кобальта трехвалентного в растворе.

1. Фокина А.И., Кулаков В.Н., Ашихмина Т.Я., Клековкина Е.А. // Бутлеровские сообщения. 2019. № 9. С. 71–74.

2. РМГ 61-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М. : Стандартинформ, 2013. 59 с.

ФОРМОЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ КАК МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕЛКОВ В МОЛОКЕ

Лобзова В.А.

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

Как правило, аминокислоты в белках содержится в виде внутримолекулярных солей. Именно поэтому титрование щелочью невозможно без предварительного блокирования аминогрупп с помощью формальдегида. В ходе данной реакции формалин способствует затуханию основных свойств аминогрупп. Образующаяся при этом метиленаминокислота оттитровывается щелочью. Количество титруемых карбоксильных групп эквивалентно количеству связанных формальдегидом аминных групп [1].

Согласно методу Дуденкова, для проведения данного анализа, в коническую колбу необходимо внести 20 мл исследуемого молока и добавить к нему примерно 0,5 мл 1% раствора фенолфталеина, который служит индикатором данной реакции. Титрование проводится 0,1 н. раствором щелочи до появления слабо-розового окрашивания, устойчивого в течении 30 секунд. Затем в эту же колбу добавляется 4 мл 40% формалина, прежде нейтрализованного раствором щелочи. При взбалтывании содержимого, окраска пропадает, после чего вновь титруем щелочью.

Для получения процентного содержания белка в исследуемом молоке, необходимо, то количество щелочи, которое пошло на второе титрование умножить на 0,959 [1].

В качестве исследуемых образцов бралось несколько торговых марок молока различного производителя: «Домик в деревне», «Простоквашино», «Тема» и «Агуша». Результатом проделанной работы стали следующие данные:

Содержание белка в исследуемых образцах

Образец	Содержание белка, г	
	Практическое	Теоретическое (на упаковке)
Простоквашино	3,06	2,91
Домик в деревне	2,97	3,00
Агуша	3,26	2,90
Тема	3,16	3,00

В ходе проведенного анализа, было выявлено то, что содержание белка в исследуемых образцах немного отличаются, от значений, указанных на упаковке, но все они колеблются в допустимых значениях, установленных ГОСТом.

1. Горбатов К.К. Химия и физика молока и молочных продуктов. СПб. : ГИОРД, 2012.

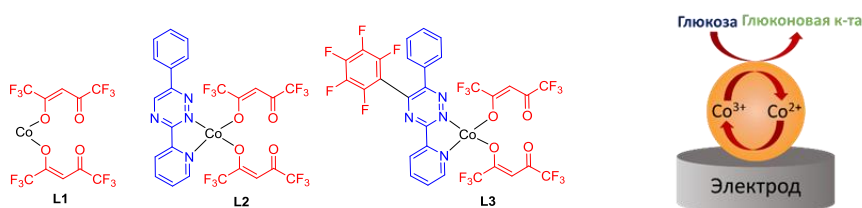
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА С ПОЛИФТОРИРОВАННЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Медведева М.В., Мосеев Т.Д., Свалова Т.С., Петухова А.А., Козицина А.Н.

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

В современной медицинской диагностике огромный интерес представляет определение таких клинически значимых показателей, как глюкоза, мочевины, холестерина и др. Основной подход к определению таких соединений с применением методов электрохимического анализа, состоит в их окислении с использованием электрокатализаторов. В качестве электрокатализаторов небиологической природы, как правило, выступают (нано)материалы и соединения, содержащие благородные и/или переходные металлы. Комплексные соединения представляют особый интерес, который обусловлен возможностью изменять каталитическую активность и сродство к анализам за счет варьирования структуры и количества лигандов.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния природы органических лигандов (см. рисунок) на электрокаталитическую активность комплексов кобальта. В качестве модельной реакции в работе использовали электрохимическое окисление глюкозы.



Структурные формулы лигандов и схема электрокатализа окисления глюкозы

В ходе работы были выбраны рабочие условия электрохимического окисления глюкозы с применением исследуемых катализаторов, проведена сравнительная оценка каталитической активности исследуемых координационных соединений по таким показателям как: чувствительность, предел обнаружения и константа Михаэлиса-Ментен. Все электрохимические измерения проводили методами ЦВА и хроноамперометрии на анализаторе Autholab Type III.

Полученные результаты позволяют судить о том, что наилучшими аналитическими характеристиками в реакции электрохимического окисления глюкозы обладает соединение **L3**, в котором 1,2,4-триазиновая-2-пиридиновая система дополнительно модифицирована пентафторфенильным фрагментом. Таким образом, введение в C(5) положение триазинового кольца полифторарена положительно влияет на характеристики металлоорганического комплекса, который используется для электрохимического окисления глюкозы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ

Миронова М.А., Шаламова А.М., Глазырина Ю.А.

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

Глюкоза является важным компонентом в процессе метаболизма. У взрослого человека ее уровень в крови в норме составляет 3,2-5,5 ммоль/л, отклонение от этого значения может приводить к нарушению работы углеводного обмена и в последствие к серьезным заболеваниям, таким как сахарный диабет.

В настоящее время для определения уровня глюкозы используют ферментные электрохимические сенсоры на основе глюкозооксидазы. Однако такие сенсоры имеют ряд недостатков, в первую очередь связанных с нестабильностью фермента, сложностью иммобилизации и высокой ценой. Поэтому актуальной задачей является создание бесферментных сенсоров.

Данная работа направлена на исследование влияния углеродных материалов на электрокаталитическое окисление глюкозы. Анализ сигнала проводился электрохимическим методом в режиме циклической вольтамерометрии и хроноамперометрии. В качестве рабочих электродов использовались стеклоуглеродный электрод (СУЭ) и толсто пленочный графитовый электрод (ТГЭ). Модификация проводилась наночастицами NiO, а также активированной сажей (С = 2,5 г/л).

Фоновый электролит – 0,1 М NaOH. Анализируемый раствор – 0,2 М C₆H₁₂O₆.

Аналитические характеристики

Электрод	Коэффициент чувствительности, мкА/ммоль	Диапазон линейности, ммоль/л	Коэффициент корреляции, R ²
СУЭ	34,33	0-5	0,9983
ТГЭ	35,83	0-5	0,9965
ТГЭ с сажей	18,54	0-5	0,9768
ТГЭ*	27,37	0-5	0,9991
ТГЭ* с сажей	25,33	0-5	0,9955

ТГЭ - толсто пленочный графитовый электрод с пастой Loctite EDAG 440AS, модифицированный наночастицами NiO.

ТГЭ* - толсто пленочный графитовый электрод с пастой Loctite EDAG PF-407C, модифицированный наночастицами NiO.

Обработка данных экспериментов проводилась графическим методом, путем построения графиков зависимости силы тока от концентрации глюкозы. В результате работы установлено, что наилучшие параметры наблюдаются у толсто пленочного графитового электрода с пастой Loctite EDAG 440AS, модифицированного наночастицами NiO.

**СЕЛЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ
И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ
СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА**

*Михалева М.П.⁽¹⁾, Алифханова Л.М.к.⁽¹⁾, Петрова Ю.С.⁽¹⁾,
Неудачина Л.К.⁽¹⁾, Пестов А.В.^(1,2)*

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

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

В современных методах разделения и концентрирования широко используют различные сорбционные материалы как природного, так и синтетического происхождения. Полистирол является удобной матрицей для синтеза хелатообразующих сорбентов. Путем полимераналогичных превращений полистирола получают полимерные сорбенты, содержащие различные хелатообразующие группы, изменяя природу которых можно получать материалы с заданной селективностью.

Целью работы являлось изучение влияния степени сульфозетилирования сульфамидополистирола (СЭАСП) со степенями модифицирования 0.6 и 0.7, на селективность сорбции ионов серебра (I) из растворов сложного состава в статистических условиях. Сорбент впервые синтезирован с ИОС УрО РАН.

При изучении сорбции ионов исследуемых металлов в статических условиях использовали фракцию сорбента с диаметром зерна $0.071 < d < 0.1$ мм. Эксперимент проводили в интервале рН 4.0-8.5, создаваемом аммиачно-ацетатным буферным раствором. Концентрацию ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Solaar М6.В результате проведения эксперимента получены зависимости сорбции ионов серебра (I), меди (II), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II), цинка (II) и магния (II) от рН раствора. Рассчитаны значения коэффициентов селективности $K_{Ag/Cu}$ сорбентов со степенями модифицирования 0.6 и 0.7 (см. таблицу).

Коэффициенты селективности $K_{Ag/Cu}$ СЭАСП

рН	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5
0.6	23.15	36.92	1066.72	47.66	13.02	8.50
0.7	12.57	24.86	114.50	31.97	12.25	4.43

Установлено, что исследуемые сорбенты селективно извлекают ионы серебра (I) из растворов сложного состава при рН 5.0. Наибольшим мешающим влиянием обладают ионы меди (II), однако степень их извлечения не превышает 11% во всем исследуемом диапазоне рН. Сорбция остальных ионов металлов практически полностью подавляется.

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

**БЕСФЕРМЕНТНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ХОЛЕСТЕРИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ МЕДИ (II)**

Моденова Е.А., Охохонин А.В., Козицина А.Н.

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

На сегодняшний момент существуют аналитические методы, позволяющие измерять содержание холестерина: спектрофотометрические, ферментативные и хроматографические. Они имеют существенные недостатки: сложная пробоподготовка, высокая стоимость оборудования, нестабильность и строгие условия хранения ферментов. Таким образом одной из актуальных задач является упрощение и удешевление процедур по определению холестерина.

Перспективными являются электрохимические методы анализа, в частности использование электрокатализаторов для определения электронеактивных веществ. Электрокатализатор – это искусственный рецептор, ускоряющий электрохимическую реакцию. Такими свойствами обладают неорганические соли переходных и благородных металлов, в частности в виде растворов. Так как холестерин нерастворим в воде, в качестве растворителя был выбран ацетонитрил, который не является легколетучим и высокотоксичным.

Таким образом, цель данной работы состояла в изучении электрокаталитических свойств растворов солей меди (II) в ацетонитриле в отношении электрохимического окисления холестерина.

Исследования проводили с использованием потенциостата/гальваностата Metrohm Autolab PGSTAT204 и трехэлектродной электрохимической ячейки.

В качестве электрокатализаторов были рассмотрены: хлорид меди (II), гексафторацетонат меди (II). Все исследования проводились в апротонном растворителе – ацетонитриле, перегазированным над хлоридом кальция, индифферентный электролит – перхлорат лития концентрацией 0.1 моль/л. Определения проводили, используя циклическую вольтамперограмму.

В результате проведенных исследований были получены циклические вольтамперограммы на платиновом электроде в 0.1 М растворе LiClO_4 в АН в отсутствии и в присутствии солей меди (II) и холестерина. На вольтамперограммах наблюдается прирост тока окисления катализатора ΔI при добавлении холестерина в раствор, при этом зависимость ΔI от концентрации холестерина имеет линейную зависимость в диапазоне (0-0.3) мМ. В результате анализа полученных зависимостей был сделан вывод, что наилучшую активность по отношению к холестерину проявляет хлорид меди (II), в присутствии которого перенапряжение окисления холестерина снижается с 1.9 В до 0 В. Чувствительность (зависимость прироста тока окисления от концентрации холестерина в растворе) составила $878,38 \pm 5,6$ мкА/мМ. Предел обнаружения - 0,008 мМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-00224).

**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА РЕГИСТРАЦИИ ВОЛЬТАМПЕРОГРАММ
НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ТОЛСТОПЛЕНОЧНОГО ЭЛЕКТРОДА
К ФОРМАЛЬДЕГИДУ**

Можаровская П.Н., Малахова Н.А.
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Определение формальдегида (ФМ) очень важно, так как по токсичности это соединение относится ко 2 классу опасности (высоко опасный), провоцирует развитие онкологических заболеваний, аллергии, угнетает деятельность нервной системы. Электрохимические методы количественного определения ФМ связаны с использованием токсичного ртутного электрода. Нами впервые разработан способ определения ФМ методом прямой катодной вольтамперометрии с использованием толстоплёночных углеродсодержащих электродов, модифицированных пленкой висмута (ТУЭ/Vi).

Целью работы являлось изучение влияния параметров развертки потенциала в линейном (ЛР) и дифференциально-импульсном (ДИП) режимах регистрации катодных вольтамперограмм с использованием ТУЭ/Vi на градуировочные характеристики ФМ в модельных растворах.

Пленку висмута на поверхность ТУЭ осаждали в течение 10 мин путем электролиза раствора ацетатного буфера, содержащего 0.1 г/л Vi (III). Исследования проводили в растворе 0,2 М фосфатного буфера с добавлением 0.09 М гидразина (рН 5.1 – 5.3). В присутствии последнего электрохимически неактивная гидратированная форма ФМ полностью превращается в его электрохимически активное производное (формальдегид гидразон, ФАГ).

Зависимость тока пика восстановления ФАГ (аналитического сигнала, АС) от скорости наложения потенциала (v) в линейном режиме изучали в интервале 0,01 – 0,5 В/с. На полученной зависимости можно выделить линейный участок роста АС в диапазоне 0,01 – 0,1 В/с. Однако, симметричные хорошо измеряемые с помощью программного обеспечения вольтамперометрического анализатора АС регистрируются при $v = 0,01 - 0,06$ В/с. При использовании дифференциально-импульсного режима (ДИП) регистрации АС достигает максимального значения при $v = 0,02 - 0,04$ В/с при амплитуде импульса 50 мВ. С дальнейшим увеличением v при росте величины остаточного тока АС уменьшается, поскольку в изучаемых условиях емкостной ток растет быстрее фарадеевского.

В оптимальных условиях регистрации вольтамперограмм в изученном интервале концентраций ФМ 0,05 – 5 мг/л ДИП режим ($v = 0,02$ В/с) превосходит линейный ($v = 0,06$ В/с) как по чувствительности к ФМ (почти в два раза), так и по степени линейности градуировочного графика, что подтверждается соответствующими уравнениями регрессии: Q (мкКл) = 1.307 С – 0.046 ($R^2 = 0.9967$) для ДИП режима и Q (мкКл) = 0.667 С – 0.185 ($R^2 = 0.9886$) для режима ЛР.

**ВЫБОР МЕТОДИКИ АКТИВАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ
ЭЛЕКТРОДА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИАЗИДА**

Никифорова А.А., Ивойлова А.В., Малахова Н.А., Козицина А.Н., Иванова А.В.

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

«Триазид» (5-метил-6-нитро-7-оксо-4,7-дигидро-1,2,4-триазоло[1,5-а] пиримидинид L-аргинина моногидрат, ТД) – новое противовирусное вещество из ряда азоло азинов – успешно проходит клинические испытания и нуждается в аналитическом контроле качества и количества на производстве. При выполнении анализов на производстве применяются толстопленочные углеродсодержащие электроды (ГУЭ) благодаря их низкой стоимости и возможности миниатюризации и автоматизации процесса. Главным минусом электродов является низкая чувствительность по отношению к данному определяемому веществу. Поэтому для улучшения аналитических свойств использовали модификацию рабочей поверхности электрода углеродными нанотрубками. Одна из особенностей углеродных нанотрубок – их активация. Поэтому целью работы является сравнение двух методик кислотной активации многостенных углеродных нанотрубок для оценки влияния модифицирования ими поверхности ГУЭ на электрохимические характеристики восстановления ТД.

Активацию нанотрубок ($d = 110-170$ нм, $l = 5-9$ мкм) проводили путем кипячения в смеси $H_2SO_4 : HNO_3$ в объемном соотношении 3:1 при температуре 50-60 °С с использованием: 1) обратного холодильника – 5 ч; 2) ультразвуковой ванны – 3 ч. Полученную смесь промывали дистиллированной водой с последующим центрифугированием для осаждения нанотрубок до получения промывного раствора с рН 3-4. Суспензию нанотрубок высушивали на воздухе, диспергировали в спирте. Установлено, что электрохимические свойства нанотрубок изменяются с течением времени. Для оценки воспроизводимости тока восстановления ТД эксперимент повторяли через 3 дня после процедуры активации.

Установлено, что на модифицированном ГУЭ по сравнению с ГУЭ облегчается процесс восстановления ТД: потенциал пика восстановления сдвигается в анодную область. Форма пика становится более симметричной при уменьшении его ширины. Минимально определяемая концентрация ТД в растворе снизилась в 3 раза. Ток пика линейно зависит от концентрации ТД в растворе в диапазоне 50-400 мг/л. Увеличение тока восстановления вещества связано не только с увеличением электроактивной площади поверхности электрода, но и с улучшением электрохимических свойств электрода. При втором способе активации нанотрубок соблюдается стабильность электрохимических параметров восстановления вещества в течение 7 ± 3 дн.

Результаты получены в рамках выполнения Государственного задания Минобрнауки России № 0836-2020-0058

**ВЫБОР ДЛИНЫ ВОЛНЫ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ
В РЕЖИМЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА**

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

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

Метод капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) наряду с высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) часто применяется для определения аминокислот в объектах различного состава. При этом в ряде случаев КЗЭ характеризуется лучшей воспроизводимостью результатов, возможностью работать с малыми объемами анализируемых проб и буферных растворов, меньшим временем анализа. При КЗЭ нет необходимости использования больших объемов высокочистых, дорогостоящих органических растворителей. Кроме того, существует возможность проводить определение аминокислот без их предварительной дериватизации. В тоже время к недостаткам КЗЭ с УФ-детектированием относятся невысокая чувствительность и селективность разделения. Одним из способов повышения чувствительности и селективности является правильный выбор длины волны детектирования.

Целью данной работы является выбор оптимальных длин волн УФ-детектирования для анализа водных растворов 18 свободных аминокислот и их фенилтиокарбаминовых (ФТК) производных методом КЗЭ.

Для записи спектров поглощения растворов и регистрации электрофореграмм (ЭФГ) использовали систему капиллярного электрофореза «Капель 105М» (ГК «Льюмэкс») с немодифицированным кварцевым капилляром (общая длина 60 см, эффективная длина 50 см, внутренний диаметр 75 мкм), источником высокого напряжения положительной полярности и УФ-детектором, позволяющим измерять оптическую плотность раствора в диапазоне длин волн 190–400 нм. В качестве фонового электролита использовали 0,01 моль/дм³ тетраборатный буферный раствор (рН 9,18). Синтез ФТК-производных осуществляли при нагревании, добавляя к растворам аминокислот щелочной раствор фенилтиоцианата.

Анализ спектров поглощения аналитов в УФ-области позволил выбрать две длины волны детектирования: 190 нм (соответствует максимуму оптической плотности для всех исследуемых аминокислот и, следовательно, обеспечивает наибольшую чувствительность) и 275 нм (для селективного определения триптофана на фоне всех остальных аминокислот).

Электрофореграммы водного раствора смеси пяти аминокислот (аланин, аргинин, пролин, гистидин, триптофан) подтверждают полученный вывод. Детектирование при 190 нм позволяет получить на ЭФГ наиболее высокие пики всех исследуемых аминокислот, причем высоты и площади пиков пропорциональны величине оптической плотности раствора соответствующей аминокислоты. При 275 нм на ЭФГ наблюдается только один пик, отвечающий триптофану.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРОВОДОРОДА
В ВОЗДУХЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИФфуЗИОННОГО ОТБОРА ПРОБ
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Петрова М.С.⁽¹⁾, Штин Т.Н.⁽¹⁾, Штин С.А.⁽²⁾

⁽¹⁾ Екатеринбургский медицинский научный центр профилактики
и охраны здоровья рабочих промышленных предприятий

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

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Одним из основных мероприятий по предотвращению отравления персонала токсичными парами и газами на производственных объектах является постоянный контроль за состоянием воздушной среды, позволяющий своевременно принимать меры для устранения источников газовой выделений. Контроль сероводорода в воздухе связан с его применением в производстве сероуглерода, для осаждения меди и золота из растворов, для очистки серной и соляной кислот, мышьяка, при эксплуатации технологических установок на объектах нефтяной промышленности. В связи с необходимостью непрерывного контроля за содержанием сероводорода требуется постоянное ношение рабочим персоналом индивидуальных портативных анализаторов предельно допустимых концентраций воздуха рабочей зоны по сероводороду.

Данная проблема не может быть решена при помощи традиционных химико-аналитических и инструментальных методов, т.к. такие методы анализа недостаточно оперативны, дороги и трудоемки. Это обуславливает актуальность разработки методики для контроля концентрации сероводорода в воздухе рабочей зоны с использованием пассивных, диффузионных пробоотборников.

Целью данной работы являлась разработка метода с характеристиками, удовлетворяющими требованиям контроля концентрации сероводорода в воздухе рабочей зоны: высокой чувствительностью и стабильностью характеристик.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- исследованы оптические характеристики абсорбента, триэтанолamina;
- подобран сорбционный материал, лабораторная фильтровальная лента с размером пор (2-3) мкм;
- установлена концентрация (30-40) % водного раствора триэтанолamina, обеспечивающего хорошую сорбцию, временную стабильность и чувствительность к сероводороду;
- разработана конструкция диффузионных пробоотборников для контроля концентрации сероводорода в воздухе рабочей зоны;
- выбран фотометрический метод определения сероводорода с нитратом серебра с образованием сульфида серебра;
- подтверждена достоверность результатов их обработкой статистическими методами.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЛАУКОНИТСОДЕРЖАЩЕГО ЭФЕЛЯ (ОТХОДА ВЕРХНЕКАМСКОГО ФОСФОРИТНОГО РУДНИКА) В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА

Богатырёва Н.Н., Петухов Д.В.

Вятский государственный университет
610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

К настоящему моменту проведено достаточно исследований, чтобы можно было утверждать о возможности использования кремнийсодержащих пород в качестве сорбентов, в т.ч. для экологической безопасности (поглощение ионов ^{137}Cs и ^{90}Sr из сточных вод). Такие объекты имеют низкую стоимость, доступны, экологичны, обладают хорошей сорбционной емкостью. В эту категорию входят и глаукониты, представляющие собой природные алюмосиликаты слоистого строения. Глауконит является компонентом в составе эфеля – отхода переработки фосфоритной руды. Целью данной работы была оценка возможности использования глауконитового эфеля с территории Верхнекамского фосфоритного рудника Кировской области в качестве сырья для получения глауконитового сорбента. Объекты для исследования были выборочно отобраны из 41-ой точки на территории рудника. Для выделения глауконита использовался метод магнитной сепарации из глауконитового эфеля. Процентное содержание концентрированного глауконита в полученных образцах находилось в диапазоне от 52,9 до 81,1. В двух точках обнаружены суглинок с торфом и эфель с суглинком, в которых глауконит отсутствовал. Очищенный от примесей минерал представлял собой тонкий негигроскопичный порошок тёмно-серого цвета с размером частиц $\leq 0,05$ мм. В выбранных 2-х пробах глауконитового эфеля, глауконита после магнитной сепарации и немагнитной фракции было определено содержание мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии. Данные по результатам проверки представлены в таблице.

Содержание мышьяка в пробах глауконитового эфеля

№ п\п	Тип объекта	Содержание мышьяка, мг/кг
1	Глауконитовый эфель	$0,013 \pm 0,0039 \dots 0,032 \pm 0,0096$
2	Магнитная фракция (глауконит)	$0,0047 \pm 0,0014 \dots 0,015 \pm 0,0045$
3	Немагнитная фракция	$0,0079 \pm 0,00024 \dots 0,014 \pm 0,0042$

В ходе выполненной работы была проведена оценка использования глауконитсодержащего эфеля, как сырья для получения сорбента. Максимальное значение содержания глауконита (магнитной фракции) в эфеле достигает 81,1% от массы пробы, что является выгодно с экономической точки зрения. С точки зрения экологической безопасности можно сказать, что в данном типе сырья с территории Верхнекамского фосфоритного рудника Кировской области содержание мышьяка не превышает $0,032 \pm 0,0096$ мг/кг, что ниже, чем значение ПДК в почвах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В НЕСТЕХИОМЕТРИЧНОМ СОЕДИНЕНИИ $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$

Пикуло А.А., Данилов Д.А.

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

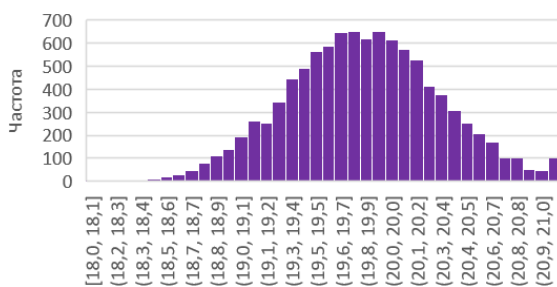
Сложный оксид $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ перспективен для применения в качестве электродных материалов для твердооксидных топливных элементов и суперконденсаторов, кислородных аккумуляторов, кислородпроницаемых мембран и т.д. Содержание кислорода в соединении $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ влияет на его свойства и структуру.

Для определения кислорода применяют методы, основанные на косвенном определении кислорода, в основном это йодометрическое титрование. Данный метод требует наличия инертной атмосферы в процессе титрования, поэтому является трудоёмким.

В данной работе был использован метод восстановительного плавления, основанный на реакции образования СО при взаимодействии кислорода анализируемого образца с углеродом тигля при высокой температуре. Метод основан на прямом определении кислорода, поэтому является более точным. Измерения проводили на газоанализаторе Horiba EMGA620W/C.

Был проведен анализ источников погрешности определения. Для оценки случайной погрешности был использован метод Монте-Карло. Данный метод требует наличия полной формулы расчёта результата измерений. Для величин, входящих в формулу, требуется информация о распределении вероятностей в виде плотности распределения. Далее по расчетной формуле получают смоделированные результаты анализа, которые при определенных допущениях формируют приближенную функцию плотности распределения вероятностей для значения измеряемой величины (см. рисунок). Стандартное отклонение результата анализа зависит от значений случайной погрешности входных величин.

Так как, экспериментальное значение случайной погрешности оказалось больше, чем значение, полученное расчётным методом, можно утверждать, что основные источники погрешности выявлены. Наибольшее влияние на значение отклонения от результата оказывает сигнал прибора.



Гистограмма смоделированных результатов

**ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ
ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОПИРОНА***Радостева Е.Р., Онучина К.К., Газизуллина Е.Р.,**Герасимова Е.Л., Иванова А.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Ингибиторами свободнорадикальных реакций в организме человека являются антиоксиданты. Большинство антиоксидантов организма имеют эндогенное происхождение, среди которых наиболее широко распространены полифенолы, в частности фенольные производные бензопирона (кумарины и хромоны) и их фенольные производные (флавонолы), поэтому исследование их антиоксидантных свойств наиболее актуально.

В данной работе в качестве объектов исследования выбрано 15 соединений, являющихся производными кумаринов, флавонов и флавонолов.

Получены циклические вольтамперограммы выбранных соединений. 8 соединений из 15 имеют выраженный пик окисления в области потенциалов, характерной для окисления природных антиоксидантов. Это может свидетельствовать об их потенциальных антиоксидантных свойствах.

Антиоксидантные свойства веществ исследовали потенциометрическим методом с использованием моделей окислителей радикальной природы (пероксильные радикалы 2,2'-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлорида (AAPH) [1]) и нерадикальной ($K_3[Fe(CN)_6]$) природы [2]. Все исследования проводили в фосфатном буферном растворе pH 7.4. Можно сделать вывод, что антиоксидантные свойства зависят от расположения гидроксильных групп. Молекулы, имеющие гидроксильные группы в орто-положении имеют большие значения антиоксидантной емкости (АОЕ) и антирадикальной емкости (АРЕ), чем соединения, имеющие гидроксильные группы в мета-положении.

Значения АОЕ некоторых соединений, содержащих гидроксильные группы в орто-положении, имели завышенные значения относительно теоретически ожидаемых, что может указывать на возможный процесс комплексообразования с Fe(III) [3].

Из выбранных соединений наибольшую АОЕ и АРЕ проявили кверцетин, 4-метил-7,8-дигидроксикумарин и дигидромирицетин, что дает основание использовать их в качестве основы для разработки лекарственных препаратов.

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

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

3. Perron N.R., Brumaghim J.L. A Review of the Antioxidant Mechanisms of Polyphenol Compounds Related to Iron Binding // *Cell Biochem Biophys*. 2009. V. 53. P. 75–100.

СНИЖЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ ОБНАРУЖЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ АНАЛИЗЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ОКСИДА СКАНДИЯ*Романова Д.О., Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Высокоочищенный оксид скандия широко используют при производстве керамики, компонента активной среды лазеров и легирующего металла. Потребительские качества зависят от содержания примесей, которое часто контролируют методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). В работе измерения проводили на масс-спектрометре Elan 9000 (PerkinElmer, США).

Установлено [1], что концентрация скандия в анализируемом растворе, превышающая 50 мг/дм³, уменьшает интенсивность пиков ионов контролируемых элементов. При анализе разбавленных растворов возможна градуировка спектрометра по чистым растворам аналитов, однако, в этом случае ухудшаются пределы обнаружения. Снижение пределов обнаружения возможно при уменьшении содержания скандия за счет его отделения.

Одним из вариантов отделения матрицы является осаждение фторида скандия. Однако в этом случае уменьшается число определяемых элементов, так как трудно растворимые фториды так же образуют все редкоземельные металлы.

Авторы [2] осаждали фторид фтороводородной кислотой с 40-кратным избытком последней по сравнению со стехиометрическим расходом и последующим упариванием пульпы до сухих солей. Аналиты выщелачивали из фторидного осадка разбавленной HCl. Воспроизведение методики не позволило получить удовлетворительные результаты из-за высокой концентрации скандия в конечном растворе, составляющей не менее 400 мг/дм³. Причиной такого высокого содержания матрицы в растворе является, по-видимому, образование растворимого фторидного комплекса состава $[ScF_6]^{3-}$. Нами предложен более простой вариант осаждения фторида скандия фтороводородной кислотой из раствора, полученного растворением оксида скандия в HCl. При выборе условий наиболее полного осаждения фторида скандия объем фтороводородной кислоты варьировали от близкого к стехиометрическому соотношения до его 5-кратного превышения. Лучшее отделение от матричного элемента достигается при стехиометрическом соотношении, что обеспечивает концентрацию скандия в растворе 10 мг/дм³. Выполняя анализ с предложенным способом отделения матрицы, можно определять содержание Ag, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, In, Li, Mo, Nb, Pb, Sn, U, Zr с пределами обнаружения в 10 раз меньше, чем в прямой методике [1].

1. Романова Д.О. и др. Определение примесных элементов в высокоочищенном оксиде скандия / Физика. Технологии. Инновации : VII Междунар. молодеж. науч. конф., Екатеринбург, 18-22 мая 2020 г. Екатеринбург, 2020. С. 631.

2. Пат. № 2091791 Рос. Федерация, МПК-8: класс G01N31/00. Способ определения примесей в оксиде скандия / Глинская И.В., Малютина Т.М., Мискарьянц В.Г.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОБЕНЗОЛА
НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ,
МОДИФИЦИРОВАННОМ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ
И ПРОИЗВОДНЫМИ 1,3-/1,4-ДИАЗИНОВ**

*Сайгушкина А.А.⁽¹⁾, Матяшева В.С.⁽¹⁾, Вербицкий Е.В.^(1,2), Русинов Г.Л.^(1,2),
Свалова Т.С.⁽¹⁾, Малышева Н.Н.⁽¹⁾, Козицина А.Н.⁽¹⁾*

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Одной из экологических проблем является превышение предельных концентраций высокотоксичных соединений, нитробензола и его производных, в окружающей среде. На сегодняшний день все большее значение в обнаружении нитроароматических веществ приобретают электрохимические методы анализа. Это обусловлено простотой, высокой скоростью измерения, низким пределом обнаружения, а также возможностью создания на их основе сенсорных устройств.

Целью настоящей работы являлось исследование процессов электрохимического восстановления нитробензола на поверхности стеклоуглеродного электрода (см. рисунок), модифицированного углеродными нанотрубками (УНТ) и производными 1,3-/1,4-диазинов, синтезированными сотрудниками ИОС УрО РАН [1].

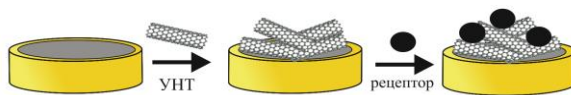


Схема модификации стеклоуглеродного электрода

Измерения выполняли на потенциостате/гальваностате Autolab Type III, в качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный (Metrohm, Швейцария), вспомогательного – углеродный стержень, а электрода сравнения – хлоридсеребряный электрод.

В ходе проведения исследований была получена линейная зависимость величины аналитического сигнала – пика восстановления нитробензола на модифицированном электроде в диапазоне концентраций от 10 мМ до 1 мкМ. Установлено, что чувствительность метода повышается при использовании в качестве модификатора селективного рецептора – производного диазина в сочетании с УНТ, снижающего электрическое сопротивление. Кроме того, увеличение удельной поверхности, пористости рабочей области за счет УНТ способствует пространственному разделению электровосстановления нитробензола, на что указывает появление второго пика на катодной вольтамперограмме.

1. Verbitskiy E.V., Baranova A.A., Lugovik K.I. et al. Detection of nitroaromatic explosives by new D- π -A sensing fluorophores on the basis of the pyrimidine scaffold // Anal. Bioanal. Chem. 2016. V. 408, I. 15. P. 4093–4101.

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 1,2-ДИНЕОПЕНТАНОИЛГИДРАЗИНА
С ИОНАМИ Cu(II), Co(II) И Ni(II) В АММИАЧНЫХ СРЕДАХ***Салтыкова М.С.⁽¹⁾, Ельчищева Ю.Б.⁽¹⁾, Чеканова Л.Г.⁽²⁾*⁽¹⁾ Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15⁽²⁾ Институт технической химии УрО РАН
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3

В настоящее время исследованы диацилгидразины (ДАГ) на основе *n*-алифатических кислот. Они оказались эффективными в процессах концентрирования и разделения ионов цветных металлов ионной флотацией, осаждением, экстракцией.

Так как разветвленные кислоты в сравнении с *n*-алифатическими обладают рядом преимуществ, представляло интерес исследовать ДАГ неопентановой кислоты. Целью настоящей работы являлось изучение комплексообразующих свойств 1,2-динеопентаноилгидразина (ДНГ) с ионами Cu(II), Co(II) и Ni(II) в аммиачных средах.

Комплексообразование ДНГ с ионами Cu(II) и Co(II) изучали методом осаждения, так как образующиеся осадки комплексов нерастворимы в обычных растворителях. Реагент количественно извлекает ионы Cu(II) в достаточно широком диапазоне pH 5.0 – 10.5, ионы Co(II) – pH 8.5 – 11.0. Максимальная степень осаждения Cu(II) составляет 99.99%, Co(II) – 99.92%. Изучение молярных соотношений [Cu(II)]:[ДНГ] проводили методами насыщения, сдвига равновесия и пересечения кривых. Также полученные результаты были подтверждены методом кондуктометрического титрования, что позволило установить соотношение [Cu(II)]:[ДНГ] = 1:1 и 1:2. Изучение молярных соотношений [Co(II)]:[ДНГ] проводили методом насыщения в варианте экстракционной экстракции (экстрагирование комплекса толуолом). Максимальная степень извлечения составила 93,17%. Результаты были подтверждены методом кондуктометрического титрования и позволили установить соотношение [Co(II)]:[ДНГ] = 1:1. Комплексообразование ДНГ с ионами Ni(II) не сопровождалось образованием труднорастворимых осадков. Поэтому закономерности комплексообразования изучали спектрофотометрическим методом. Ионы Ni(II) извлекаются реагентом в интервале pH 9.0 – 10.0. Максимальная степень осаждения Ni(II) составляет 94.62%. Исследование молярных соотношений [Ni(II)]:[ДНГ] методом насыщения позволило установить соотношение 1:1.

Был препаративно выделен комплекс из аммиачной среды в условиях осаждения (pH 9,4) при взятом соотношении [Cu(II)]:[ДНГ] = 1:2, который представляет собой осадок красно-коричневого цвета. Для определения строения выделенного соединения были проанализированы ИК-спектры лиганда и комплекса, выполнен элементный анализ. Результаты анализа показали, что состав комплекса соответствует предполагаемой структуре [Cu(II)]:[ДНГ] = 1:1.

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО
ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА НАТРИЕВОЙ СОЛИ
2-ЭТИЛТИО-6-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛО-[5,1-С]-1,2,4-ТРИАЗИН-7-ОНА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА**

Селянина Т.В., Ивойлова А.В., Малахова Н.А., Козицина А.Н., Иванова А.В.

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

В настоящее время в современной научной медицинской практике имеется огромное количество лекарственных средств, содержащих нитрогруппу. Одним из них является потенциальный лекарственный препарат, натриевая соль 2-этилтио-6-нитро-1,2,4-триазоло-[5,1-с]-1,2,4-триазин-7-она, дигидрат (УПИ-802), который показал высокие результаты противовирусной активности. Сейчас данный препарат находится на этапе доклинических испытаний, в связи с этим требуется контроль качества вещества на производстве в дальнейшем. При определении основного вещества в объектах фармации вольтамперометрия (ВА) часто не уступает по чувствительности и селективности другим физико-химическим методам.

Цель работы - разработка и валидация методики ВА определения основного вещества УПИ-802 на стеклоуглеродном электроде (СУЭ).

Выбран оптимальный режим регистрации ВА УПИ-802 – квадратно-волновой с частотой импульса 35 Гц, амплитудой импульса 0,05 В мВ, шагом развертки 0,005 В в интервале потенциалов 0 – (-1,2) В в буферном растворе Бриттона-Робинсона (ББР) pH 7 + 0,04 М Na₂SO₃.

Область линейности градуировочного графика по высоте пика восстановления с использованием разработанного метода в растворе ББР при pH 7 + 0,04 М Na₂SO₃ составляет 50 – 500 мг/л. Уравнение регрессии имеет вид: $I = 0,1057 \cdot C + 1,1647$ с коэффициентом корреляции 0,9984 близким к значению 1,0.

В результате валидационной оценки разработанной методик согласно ОФС.1.1.0012.15 и ОФС.1.1.0013.15 Государственной Фармакопеи РФ XIII издания, был сделан вывод о соответствии аналитической методики количественного определения основного вещества УПИ-802 заявленным критериям приемлемости.

На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что разработанная методика может быть рекомендованы для включения в нормативно-техническую документацию. При включении в фармстатью предприятия разработанный метод может применяться испытательными лабораториями предприятия в процессе производства препарата.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 19-29-08015.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЛИГАНДНООБМЕННОГО КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА***Семавина М.Б., Лебедева Е.Л., Неудачина Л.К.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Аминокислоты – класс органических соединений, молекулы которых содержат amino- и карбоксильные группы. Аминокислоты служат составными частями белков, из которых формируются все ткани и органы живого организма. Разработка методик определения содержания аминокислот в различных биологических объектах является актуальной задачей современной аналитической химии. В настоящее время для определения этих аналитов применяются, главным образом, хроматографические методы. Перспективным представляется также использование методов капиллярного электрофореза, которые характеризуются высокой эффективностью разделения, экспрессностью и отсутствием необходимости использования токсичных органических растворителей.

Наиболее распространённым способом детектирования в капиллярном электрофорезе является регистрация оптической плотности раствора в капилляре в УФ-области. Практически все незаменимые аминокислоты не поглощают излучение в этом диапазоне длин волн, поэтому для их определения обычно проводят предварительную дериватизацию с фенилизотиоцианатом или орто-фтальевым альдегидом.

В данной работе была исследована возможность определения ряда аминокислот в форме их комплексов с ионами меди(II), при этом комплексообразование проводили непосредственно в капилляре в процессе анализа. В качестве фонового электролита использовали аммиачно-ацетатный буферный раствор с добавлением солей меди(II). Длина волны УФ-детектирования составляла 200 нм. Разделение проводили при положительной полярности источника высокого напряжения.

Для снижения пределов обнаружения опробованы различные варианты *on-line* концентрирования: свипинг, электростэкинг с динамическим рН-скачком, электростэкинг с «водной пробкой» при гидродинамическом и электрокинетическом способах ввода пробы, а также при различных значениях кислотности среды.

Полученные результаты могут быть применены для определения аминокислот в различных объектах, в том числе в плазме крови.

МЕДЬСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ $Ni_{4-x}Cu_xNb_2O_9$ *Семенова Н.А., Ватлин Д.А., Штин С.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Первоочередными задачами аналитической химии являются изучение, поиск и разработка эффективных методов обнаружения тяжелых металлов в различных объектах окружающей среды с целью контроля их содержания. Для этого необходимы точные, экспрессные и легко поддающиеся автоматизации методы анализа. Такими качествами обладает потенциометрический метод анализа с применением ИСЭ, развитие которого напрямую связано с поиском новых материалов для изготовления мембран электродов. В последнее время в качестве таких материалов используются сложные оксиды тяжелых металлов.

На основе $Ni_{4-x}Cu_xNb_2O_9$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$) были изготовлены угольно-пастовые электроды с использованием в качестве связующего вазелинового масла с различным содержанием модификатора.

Для изготовленных электродов изучены их электрохимические характеристики: область линейности и крутизна электродной функции, зависимость потенциала от рН раствора и время отклика. Для определения времени жизни электродов изучали влияние времени на изменение области линейности и крутизны электродной функции. Данные приведены в таблице.

Воспроизводимость электрохимических характеристик Cu-СЭ

Модификатор	Массовая доля модификатора, %	Область линейности, моль/дм ³		Крутизна, мВ/рМе	
		2019 год	2020 год	2019 год	2020 год
$Ni_{3,9}Cu_{0,1}Nb_2O_9$	10	$10^{-7}-10^{-1}$	$10^{-5}-10^{-1}$	18,4	31,2
	30	$10^{-5}-10^{-1}$	$10^{-5}-10^{-1}$	27,0	32,3
$Ni_{3,8}Cu_{0,2}Nb_2O_9$	10	$10^{-7}-10^{-1}$	$10^{-4}-10^{-1}$	13,4	30,9
	20	$10^{-5}-10^{-1}$	$10^{-5}-10^{-1}$	20,6	32,9
$Ni_{3,7}Cu_{0,3}Nb_2O_9$	10	$10^{-4}-10^{-1}$	$10^{-5}-10^{-1}$	22,2	30,6
	20	$10^{-7}-10^{-1}$	$10^{-6}-10^{-1}$	29,6	26,8
$Ni_{3,6}Cu_{0,4}Nb_2O_9$	10	$10^{-7}-10^{-1}$	$10^{-5}-10^{-1}$	28,0	32,5
	20	$10^{-5}-10^{-1}$	$10^{-6}-10^{-1}$	35,8	23,0

Угольно-пастовые Cu-СЭ на основе исследуемых ниобатов были апробированы в качестве индикаторных в комплексонометрическом титровании медьсодержащих водных растворов с потенциометрической индикацией конечной точки титрования, а также при определении меди методами добавок и градуировочного графика.

Изготовленные электроды применены для определения меди в реальных объектах: минеральных отходах от газоочистки, металлургических шлаках, съемах и пыли.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ
В ФАЗЕ КАТИОНИТА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ
ДИФфуЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ**

Сидорук А.Р., Лакиза Н.В.

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

Широко распространенные и доступные методы определения токсичных металлов при их совместном присутствии не являются избирательными. Поэтому разработка методик, позволяющих установить количественное содержание какого-либо компонента без проведения процедуры предварительного разделения, является актуальной. Цель настоящей работы – оценка возможности использования метода ИК-спектроскопии диффузного отражения для одновременного определения металлов в фазе сорбента.

Объектами исследования данной работы являются выпускаемые промышленностью монофункциональные карбоксильные катиониты полимеризационного типа КБ-4 и КБ-4П-2, отличающихся содержанием дивинилбензола. Данные иониты в азотнокислых растворах в диапазоне pH 3.5–5.5 являются групповыми по отношению к таким извлекаемым ионам, как Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} . Однако степень извлечения ионов различная. Так, для Pb^{2+} она составляет более 90 %, Cu^{2+} – 60–75 %, Cd^{2+} – 35–50 %, остальных ионов – менее 30 %. Изменение природы раствора с азотнокислого на аммиачно-ацетатный приводит к значительному увеличению степени извлечения ионов токсичных металлов и в диапазоне pH 6.0–8.0 степень извлечения Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} составляет около 90 %, Ni^{2+} и Co^{2+} – 50–60 %. Катионит КБ-4П-2 характеризуется незначительно меньшими степенями извлечения по ионам исследованных металлов.

ИК-спектры диффузного отражения катионитов, содержащих сорбированные ионы металлов из азотнокислых и аммиачно-ацетатных растворов, существенно отличаются. В случае азотнокислых растворов на ИК-спектрах диффузного отражения присутствуют полосы в диапазонах 7000–6000 и 5200–3800 cm^{-1} , при осуществлении сорбции ионов металлов из аммиачно-ацетатного раствора в указанных диапазонах волновых чисел полосы отсутствуют. Все полученные ИК-спектры не позволяют выбрать значение волнового числа, при котором будет наблюдаться поглощение только одного компонента. Это свидетельствует о том, что для определения количественного содержания металла в фазе сорбента необходимо использование такого хемометрического метода многомерной калибровки как метод проекции на латентные структуры (PLS), успешно применяемый в настоящее время для решения различного рода задач.

На основании полученных результатов в дальнейшем будут построены PLS-модели для определения свинца в фазе катионита в присутствии остальных ионов металлов после сорбции из азотнокислых растворов, а также для определения всех ионов металлов при их совместном присутствии после сорбции из аммиачно-ацетатных растворов.

**ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ БИОЛОГИЧЕСКИ
АКТИВНЫХ ДОБАВОК И ЭФИРНЫХ МАСЕЛ
В ПАВ-СОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ**

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

Антиоксиданты (АО) представляют в настоящее время особый научный интерес как вещества, поддерживающие окислительно-восстановительное равновесие, нарушенное избытком активных форм кислорода. Гидрофильные и липофильные АО при их совместном присутствии играют большую роль в биохимических процессах клетки, например, в построении мембран и синтезе коллагена. Также в гетерогенных системах некоторые АО разной гидрофильности способны функционировать синергично.

Одними из наиболее перспективных объектов исследования являются объекты фармацевтической и парафармацевтической продукции, к которым относят биологически-активные добавки (БАД) и эфирные масла, содержащие в своем составе как гидрофильные, так и липофильные антиоксиданты.

В данной работе антиоксидантную емкость (АОЕ) исследуемых объектов определяли потенциометрическим методом, где аналитическим сигналом является сдвиг потенциала системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ при прохождении химической реакции с АО исследуемого образца [1]. В связи с тем, что БАДы содержат в своем составе витамины разной гидрофильности (витамины С и Е), а эфирные масла представляют собой смесь липофильных и гидрофильных соединений в виде эмульсии, были выбраны рабочие условия эксперимента. Определение АОЕ проведено в среде фосфатного буфера pH=7,4 (PBS) с добавкой ПАВ (Triton X-100, C=0,005M), что позволило исследовать компоненты разной гидрофильности образца совместно.

Исследовано 15 образцов БАД и 5 эфирных масел. Проведено сравнение полученных результатов с данными АОЕ, полученными в среде PBS:этанол (3:2). В случае использования в качестве среды PBS: ПАВ, результат измерения АОЕ ниже, чем в среде PBS:этанол (3:2). Корреляция между результатами составила 95%. Однако, среда PBS:этанол (3:2), влияет на установление потенциала системы, поэтому использование этой среды нецелесообразно. Для БАДов проведено сравнение полученных результатов с теоретически рассчитанным содержанием АО в 1 таблетке, корреляция полученных результатов с теоретически ожидаемыми составила 80%. Использование ПАВ в потенциометрическом методе исследования является перспективным для изучения сложных объектов с разной гидрофильностью, так как ПАВ не влияют на измеряемый потенциал системы и эффективно солюбилизируют жирорастворимые соединения в водную среду.

1. Ivanova A.V., Gerasimova E.L., Brainina Kh.Z. // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2015. V. 45, № 4. P. 311–322.

БЕСФЕРМЕНТНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ПАЛЛАДИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

Токмакова К.О., Охохонин А.В., Козицина А.Н.

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

Постоянный контроль показателя глюкозы в крови человека является актуальной проблемой, которая широко исследуется в связи с ее клинической значимостью.

В настоящее время для контроля уровня глюкозы используют ферментные электрохимические сенсоры на основе глюкозооксидазы. Электрохимические сенсоры позволяют пользователю проводить экспрессный анализ в домашних условиях. Однако, данные сенсоры имеют ряд недостатков, связанных с высокой стоимостью, низкой стабильностью и трудностями при закреплении ферментов на поверхности электрода.

В качестве альтернативных устройств для преодоления недостатков традиционных биосенсоров появились неферментативные сенсоры для определения глюкозы. В качестве чувствительных элементов бесферментных сенсоров, используются электрокатализаторы, которые обладают высокой чувствительностью, скоростью анализа и доступностью. Синтетические рецепторы более стабильны, чем биологические.

Наиболее перспективными электрокатализаторами в настоящее время являются наноматериалы, а в частности использование наночастиц и нанотрубок. Наночастицы благородных металлов (Ag, Pd) характеризуются электрокаталитической активностью.

Углеродные наноматериалы (углеродные нанотрубки) способствуют повышению чувствительности и селективности по сравнению с немодифицированным электродом.

Целью данного исследования был выбор оптимального способа модифицирования рабочего электрода наночастицами серебра и палладия различной формы, обеспечивающего стабильный и воспроизводимый аналитический сигнал от глюкозы.

Исследования проводились с использованием потенциостата/гальваностата Metrohm Autolab PGSTAT128N. Электрохимическое определение аналита проводили с использованием модифицированного стеклоуглеродного электрода.

В результате проведенных исследований было определено, что наибольшая чувствительность достигается в системе модифицирования, состоящей из суспензии углеродных нанотрубок и наночастиц палладия, полученных в игольчатой форме. Чувствительность такого электрода составила $228,60 \pm 2,85$ мкА/мМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-00224).

**ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ЗОЛОТА (III)
НА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИСИЛОКСАНАХ
ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ**

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

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

В настоящее время среди многообразия сорбционных материалов выделяется класс сорбентов с кремнийорганической матрицей, поверхность которых модифицирована донорными функциональными группами. Для получения полисилоксанов(ПС), содержащих нехелатирующие 3-аминопропильные (АП) и хелатирующие N-(2-аминоэтил)-3-аминопропильные (АЭАП) группы, в нашей работе использовали реакцию гидролиза алкоксисиланов в условиях «золь-гель» технологии. Полученные в ходе синтеза сорбенты – АППС и АЭАППС – представляют собой порошкообразные вещества, состоящие из частиц сферической формы, от белого до светло-желтого цвета, со степенью функционализации 28% и 24% соответственно.

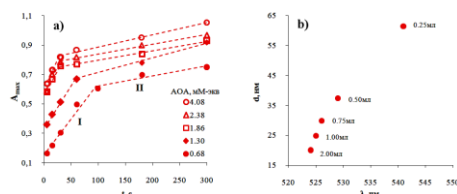
Данная работа направлена на исследование сорбционных свойств АППС и АЭАППС по отношению к ионам золота (III) в модельных многокомпонентных растворах, содержащих ионы Cu (II), Pb (II), Mg (II), Ca (II), Co (II), Ni (II), Mn (II), Fe (III), Zn (II) и Cd(II) с концентрацией 10^{-4} моль/дм³. Селективные свойства сорбентов изучали методом ограниченного объема в статическом режиме.

Наибольшая степень извлечения золота (III) на обоих сорбентах наблюдается в сильноокислой среде: на 3-аминопропиловом полисилоксане при pH=3, на N-(2-аминоэтил)-3-аминопропиловом полисилоксане при pH=1. Стоит отметить, что по сравнению с АЭАППС на АППС практически полностью подавляется сорбция ионов ПА группы, p- и d-металлов в кислой среде. На АЭАППС в интервале pH от 2 до 4 в данных условиях на ряду с золотом (III) извлекаются ионы солей жесткости. Вероятно, ионы Mg (II) и Ca (II), относящиеся к группе «жестких» кислот, образуют хелатные комплексные соединения с N-функциональными группами, являющиеся «жесткими» основаниями, N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилового полисилоксана. Расположение атомов азота в аминопропильных группах указывает скорее на протекание сорбции по механизму ионного обмена. Для исследования возможности применения данных сорбционных материалов для избирательного извлечения золота (III) при pH=1 были рассчитаны коэффициенты селективности: $\beta_{Au/Me} > 10^2$ и $\beta_{Au/Me} > 10^4$ (где Me=Cu (II), Pb (II), Co (II), Ni (II), Mn (II), Fe (III), Zn (II), Cd(II)) для АППС и АЭАППС, соответственно.

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

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ
ЗОЛОТА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ «ЗЕЛЕНОГО» СИНТЕЗА***Хамзина Е.И., Бухаринова М.А., Стожко Н.Ю.*Уральский государственный экономический университет
620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, д. 62

«Зеленый» синтез (фитосинтез) – альтернативный способ получения наночастиц с использованием биовосстановителей, в частности растительных экстрактов. Преимуществами данного способа является простота, экономичность, экологическая безопасность, возможность получения биосовместимых наночастиц с заданными свойствами, широко используемых в различных областях. В работе представлены результаты спектрофотометрических исследований наночастиц золота (Au-gr), синтезированных с использованием прекурсора – HAuCl_4 и экстракта земляники в качестве восстановителя.



Кинетические кривые фитосинтеза Au-gr (а), влияние аликвоты растительного экстракта на оптические и размерные характеристики Au-gr (б)

На кинетических кривых (зависимость максимума поглощения золя Au-gr от времени), представленных на Рисунке 1а, можно выделить «стадию роста» (I) и «стадию насыщения» (II). На стадии (I) за счет высокой антиоксидантной активности (АОА) экстракта земляники, добавляемого к раствору HAuCl_4 , происходит очень быстрое образование Au-gr и активное увеличение их количества. На стадии (II) количество Au-gr изменяется незначительно или вообще не изменяется, что свидетельствует о завершении процесса фитосинтеза. Установлено, что возрастание АОА реакционной смеси приводит к увеличению A_{max} , что соответствует повышению концентрации Au-gr. Скорость формирования Au-gr на «стадии роста» была рассчитана на основе углового коэффициента касательной на участке II кинетической кривой. При увеличении АОА реакционной смеси от 0.68 до 4.08 мМ-экв скорость фитосинтеза возрастает с 1.0 до 4.5 мс^{-1} .

АОА оказывает влияние не только на кинетику фитосинтеза, но и на оптические и размерные характеристики Au-gr (Рисунок 1б). Варьируя аликвоту экстракта при синтезе, изменяли АОА реакционной смеси. При этом с увеличением аликвоты экстракта и, соответственно АОА, наблюдается смещение полосы плазмонного резонанса в коротковолновую область, что свидетельствует об уменьшении размера синтезируемых наночастиц золота.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 17-03-00679 А.

**ВЛИЯНИЕ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ
НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИГНАЛ
ОТ ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II)**

Цымбалова С.И., Охохонин А.В., Козицина А.Н.

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

Сегодня в мире продолжается разработка новых экономически выгодных и экспрессных методов количественного и качественного определения органических веществ. Такими методами являются электрохимические методы анализа, в которых определение происходит при наложении потенциала и посредством электрохимических реакций. Однако, далеко не все соединения подвергаются электрохимическому превращению с генерированием аналитического сигнала. К тому же, в результате протекания электрохимической реакции могут возникать нежелательные продукты, так что применение электрохимических методов *in vivo* на настоящий момент ограничено.

Альтернативой мог бы стать электрохимический безреагентный метод, в котором не протекает электрохимическая реакция окисления/восстановления аналита. Перспективным подходом является применение к анализируемой электрохимической системе, содержащей модифицированный парамагнитным соединением рабочий электрод, динамического магнитного поля и измерение возникающего аналитического сигнала в виде осцилляций емкостного тока.

Цель данной работы состояла в изучении воздействия вращающегося с контролируемой скоростью магнитного поля при наложении постоянного потенциала на модифицированный парамагнитным соединением рабочий электрод и измерении электрохимического отклика от аналита.

Исследования проводили с использованием потенциостата/гальваностата Metrohm Autolab PGSTAT302N (Metrohm AG, Нидерланды) и дискового стеклоуглеродного электрода, модифицированного фталоцианином Ni (II). Электрохимическая ячейка была изолирована от внешнего электромагнитного воздействия путем помещения в клетку Фарадея. Вращающееся магнитное поле создавали с помощью магнитной мешалки IKA C-MAG HS7 (IKA, Германия).

Было установлено, что на границе раствор/электрод при воздействии вращающегося магнитного поля и наложении постоянного потенциала 0 В возникает осциллирующие ёмкостные токи. Причем амплитуда осцилляций напрямую зависит от скорости вращения магнитного поля. Также была установлена линейная зависимость амплитуды осцилляции от концентрации аскорбиновой кислоты и глутамина в рабочем растворе.

Чувствительность данного метода при определении глутамина составила 0,86 нА/мМ, диапазон линейности (0-4) мМ, предел обнаружения 0,31 мМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-00224).

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИАЛЛИЛАМИНОВ ПОСЛЕ РЕГЕНЕРАЦИИ

Чунарева Д.А., Лакиза Н.В., Пестов А.В.

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

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. Несмотря на широкий ассортимент сорбционных материалов, проблема синтеза и исследования свойств хелатных сорбентов остается актуальной.

Объектами исследования настоящей работы являются сорбенты: полиаллиламин (ПАА) и N-(2-(2пиридил)этил)полиаллиламин со степенью замещения 0.56 (ПЭПАА-0.56). Целью работы является исследование возможности повторного использования ПАА и ПЭПАА-0.56 для извлечения ионов токсичных металлов после их регенерации.

Изучение сорбционных свойств сорбентов проводили из аммиачно-ацетатного буферного раствора в диапазоне pH 3.5-8.0 при совместном присутствии ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} .

ПАА обладает наибольшим сродством к иону меди (II), максимальная сорбируемость по которой составляет 0.166 ммоль/г при pH = 3.5. При данном значении pH наблюдается значительная сорбция ионов никеля (II) (0.119 ммоль/г), остальные ионы практически не извлекаются.

Изучение влияния кислотности раствора показало, что ПЭПАА-0.56 может быть использован для селективного извлечения ионов меди (II) при pH = 7.0. При этом сорбируемость по ионам Cu^{2+} составляет 0.141 ммоль/г, по остальным ионам менее 0.039 ммоль/г.

Таким образом, хелатообразующий сорбент ПАА может быть использован для группового извлечения ионов меди (II) и никеля (II) из водных растворов при значении pH 3.5, а ПЭПАА-0.56 – при pH = 7.0.

Сравнение полученных результатов с [1, 2] свидетельствует о том, что после регенерации сорбционная способность ПАА и ПЭПАА-0.56 изменяется незначительно.

1. Бугрышева А.Ю., Лакиза Н.В., Пестов А.В. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл. XXVI Рос. молодеж. науч. конф., Екатеринбург, 27–29 апр. 2016 г. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. С. 110.

2. Тиссен О.И., Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Пестов А.В. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXII Рос. молодеж. науч. конф., Екатеринбург, 24–28 апр. 2012 г. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2012. С. 119.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ NiO ПО ОТНОШЕНИЮ К ОКИСЛЕНИЮ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В РЕЖИМЕ ГЕНЕРАЦИИ МОЩНОСТИ

Шаламова А.М., Глазырина Ю.А.

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

Пероксид водорода является одним из важнейших метаболитов для живых организмов, который при определенных заболеваниях требует постоянного контроля, например, с использованием биосенсоров. В настоящее время интерес исследователей привлекают биотопливные элементы, которые генерируют электрическую энергию посредством осуществления превращения химической энергии соединений в электрическую при помощи различных биокатализаторов. Биотопливные ячейки привлекают внимание исследователей тем, что это доступный, экологически безопасный, достаточно простой в работе источник энергии, который позволит миниатюризировать устройства, и минимизировать внешние шумы, возникающие от потенциостата. Данный альтернативный источник энергии можно использовать в бесферментных биосенсорах.

В данной работе рассмотрены электрокаталитические свойства NiO по отношению к окислению пероксида водорода в режиме генерации мощности с использованием толстопленочного графид эпоксидного электрода. Фоновый электролит – 0,1 М NaOH. Также представлена схема, при подключении которой в присутствии аналита в растворе электролита во внешней цепи генерируется ток.

Зависимость роста тока внешней цепи логарифмически зависит от концентрации H_2O_2 в диапазоне концентраций от 0 - 6 мМ с пределом обнаружения 0,15 мкМ. Коэффициент чувствительности 3,0423 мкА·см⁻² и не уменьшается в течении минимум двух недель, что соответствует о хорошей стабильности модифицированных электродов.

Важная характеристика для сенсоров, работающих в режиме биотопливной ячейки - это генерируемая мощность, которую также можно использовать в качестве аналитического сигнала. Максимум генерируемой мощности логарифмически зависит от концентрации H_2O_2 в диапазоне концентраций от 0 - 4 мМ с пределом обнаружения 0,23 мкМ. Коэффициент чувствительности 0,1683 мкВт·см⁻².

Энергия, вырабатываемая биотопливным элементом при окислении пероксида водорода с использованием рабочего электрода модифицированного наночастицами NiO невысока, но она может быть достаточна для накачки заряда конденсатора. Предложенный способ работы сенсора для определения пероксида водорода универсален и может быть положен в основу биосенсоров на основе ферментов-оксидаз.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВОВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ЯЧЕЙКЕ И В ПОТОКЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПОЗИТА «ПВС – МАГНЕТИТ»*Щемелев И.С., Ферапонтов Н.Б., Иванов А.В.*

Московский государственный университет

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

Предложен новый способ, предназначенный для дистанционного анализа составов водных растворов, как в ячейке, так и в потоке, с применением в качестве чувствительного элемента композита, представляющего собой пленку из сшитого поливинилового спирта (ПВС) и частиц осажденного магнетита Fe_3O_4 в качестве наполнителя. Данный способ основан на влиянии природы и концентрации растворенного вещества на степень набухания геля сшитого ПВС в зависимости от состава раствора, в котором находится композит. Размеры и форма композита зависят, в основном, от размеров ячейки и, если она проточная, от величины потока. Под ячейкой установлен магнит. Благодаря частицам магнетита, находящимся в композите, магнит позволяет фиксировать композитный материал в ячейке, вследствие чего появляется возможность анализа состава раствора в потоке жидкости. При этом наиболее удобной формой сенсора является пластинка или пленка, расположенная на дне ячейки. Изменение степени набухания сенсора определяют путем измерения толщины пленки.

Чтобы избежать механического воздействия на поверхность композита при измерении толщины и, следовательно, деформации материала, в работе использовали лазерное излучение при 780 нм. Изменение положения лазерного луча, отраженного от поверхности пленки и фиксированного на экране, регистрировали и обрабатывали на ПК. Использование ПК для регистрации сигнала позволило существенно снизить как случайную, так и систематическую погрешность измерения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00397.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СОБИРАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
ГИДРАЗИДА НЕОПЕНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ***Юровских Е.С.⁽¹⁾, Ельчищева Ю.Б.⁽¹⁾, Чеканова Л.Г.⁽²⁾*

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

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

Реагенты класса гидразидов селективны к ионам меди и другим цветным металлам и образуют с ними прочные внутрикомплексные соединения. Поэтому реагенты данного класса соединений перспективны в процессах экстракции, флотации и осаждения ионов цветных металлов.

Целью настоящей работы являлось изучение физико-химических свойств гидразида неопентановой кислоты (ГнПК), а также практического применения реагента в процессах флотационного извлечения металлов.

Растворимость реагента изучали спектрофотометрическим, рефрактометрическим и гравиметрическим методами анализа. Реагент нерастворим в гексане, умеренно – в толуоле, этиловом спирте, хорошо растворим в воде и в 0,1 моль/л растворе КОН. Поэтому данный реагент может быть использован в качестве собирателя при флотационном обогащении руд.

Исследование кислотно-основных равновесий было проведено спектрофотометрическим методом. Были определены константы кислотной диссоциации ГнПК: $pK_{a1} = 13,42 \pm 0,35$; $pK_{a2} = 14,75 \pm 0,33$. Так как реагент обладает амфотерными свойствами, основность ГнПК можно охарактеризовать константой диссоциации сопряженной с ним кислоты. Константа диссоциации составила: $pK_a = 3,37 \pm 0,08$. Можно предположить, что комплексы исследуемого гидразида с ионами металлов могут существовать как в щелочных, так и в кислых средах.

Гидролитическую устойчивость реагента в щелочных и кислых растворах определяли спектрофотометрическим методом. Исследования показали, что реагент достаточно устойчив к гидролизу: степень гидролиза ГнПК в 0,1 моль/л HCl в течение 1 часа составила 2,51%, а в 0,1 моль/л КОН – 5,17%.

Адсорбцию ГнПК на границе раздела вода – воздух изучали сталагмометрическим методом. Исследуемый раствор реагента не проявил поверхностную активность.

На сульфидных медно-никелевых рудах была исследована флотоактивность реагента в качестве самостоятельного собирателя и в составе различных композиций. Было установлено, что реагент обладает выраженными собирательными свойствами и селективностью по отношению к сульфидным минералам цветных металлов. Лучшие результаты по извлечению меди и никеля получены при использовании сочетаний ГнПК с бутиловым ксантогенатом калия.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИОКСИДА АЗОТА
В ВОЗДУХЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИФФУЗИОННОГО ОТБОРА ПРОБ***Якубовская Е.А.⁽¹⁾, Штин Т.Н.⁽¹⁾, Штин С.А.⁽²⁾*

⁽¹⁾ Екатеринбургский медицинский научный центр профилактики
и охраны здоровья рабочих промышленных предприятий

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

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

За последнее десятилетие накоплен большой материал по загрязнению окружающей среды. Однако остается открытым вопрос о динамике развития процессов загрязнения. В связи с этим встал вопрос об организации специальных наблюдений за состоянием окружающей природной среды и ее антропогенными изменениями с целью их оценки, прогнозирования и своевременного предупреждения о возможных неблагоприятных последствиях, т.е. о введении постоянно действующей службы мониторинга.

Целью данной работы являлась разработка дешевого, надежного и простого метода определения одного из самых распространенных загрязнителей атмосферы, диоксида азота.

Выбранная цель исследования указала на решение следующих поставленных задач:

- выбор средства пробоотбора;
- выбор метода определения.

Для предотвращения погрешности при отборе проб воздуха за счет метеорологических, климатических и географических факторов (направление и скорость ветра, температурные инверсии, давление и влажность воздуха, рельеф местности, расстояние от источника загрязнения) был выбран диффузионный (пассивный) отбор проб.

Подобран сорбционный материал, лабораторная фильтровальная лента с размером пор (2-3) мкм и абсорбент – (30-40) % водный раствор триэаноламина.

Установлена скорость поглощения аналита (диоксида азота) абсорбентом – 17,3 см³/мин.

Выбран фотометрический метод определения диоксида азота с реактивом Грисса-Илосвая.

Доказана инвариантность пассивного отбора проб по отношению к климатическим условиям. Полученные результаты хорошо согласуются с данными независимых методов: линейноколористического и амперометрического.

ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ПИГМЕНТОВ КРАПИВЫ ДВУДОМНОЙ С МИКРОВЗВЕШИВАНИЕМ ЭКСТРАКТОВ

Абрамян М.К., Кучменко Т.А.

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

Пигменты – это вещества обладающее красящей способностью. Они входят в состав пигментных систем в виде хромопротеинов. Компоненты в этих комплексах соединены только межмолекулярными связями. Поэтому пигменты можно экстрагировать из измельченной биомассы органическими растворителями. Это могут быть и неполярные растворители, но более полное извлечение достигается с помощью этанола.

Цель: изучить процесс экстракции БАВ из крапивы двудомной водным и водно-этанольными растворами различной концентрации с абсолютным взвешиванием извлекаемых веществ методом пьезокварцевого микровзвешивания.

Для проведения эксперимента помещали измельченные листья крапивы двудомной ($m = 2$ гр.) в 5 пробирок, заливали их дистиллированной водой (1 проба), 10%-ым (2 проба), 20%-ым (3 проба), 30%-ым (4 проба), 40%-ым (5 проба) водно-этанольными растворами ($V=40$ мл), закрывали пробкой. Экстракцию проводили в темном месте 3 часа при периодическом встряхивании. Далее проводили анализ экстрактов с помощью многоканальных нановесов «MCNano-WPQ-8». Наносили малый объем микрошприцем (1 мкл) жидкой пробы на одну сторону резонатора, высушивали 20 мин при температуре (95 ± 5) °C в сушильном шкафу и 10 мин. охлаждали в эксикаторе. Изменение частоты колебаний кварца после нанесения и сушки экстракта применяли для расчета массы сухих веществ по уравнению Зауэрбрея (m , мкг) (см. таблицу).

Результаты исследования экстрактов крапивы двудомной

W, %	m, мкг	A(600)	A(645)	A(655)	A(670)	A(680)	A(715)
0	27,20	1,15	1,15	1,15	1,16	1,15	0,90
10	26,36	0,72	0,71	0,71	0,71	0,70	0,54
20	23,46	0,41	0,39	0,39	0,38	0,38	0,28
30	20,00	0,21	0,19	0,20	0,19	0,18	0,12
40	10,41	0,15	0,16	0,19	0,20	0,13	0,07

По полученным результатам было установлено, что с увеличением доли этилового спирта, наблюдается уменьшение содержания экстрагируемых соединений. Т.е. все типы соединений являются гидрофильными и максимально извлекаются чистой водой. Для подтверждения результатов метода пьезограмметрии применили методы измерения сухих веществ в растительном сырье и цветности. Результаты пьезокварцевого микровзвешивания коррелируют с результатами молекулярной абсорбционной спектроскопии в видимой и ближней инфракрасной областях спектра.

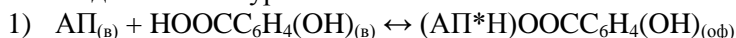
**ЭКСТРАКЦИЯ МАКРОКОЛИЧЕСТВ ИОНОВ СКАНДИЯ (III)
В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ
«АНТИПИРИН – САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ВОДА»**

Андырева В.В., Дегтев М.И.

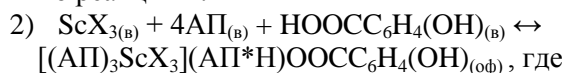
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Скандий (III) относится к жестким металлам и не образует, в отличие от меди (I), железа (III) и др., комплексных анионов $[\text{ScX}_{3-n}]$, где $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{Y}^-, \text{SCN}^-, \text{NO}_3^-$ [1]. В связи с этим в водных расслаивающихся системах, содержащих антипирин (АП), салициловую кислоту (СК), минеральные кислоты (HCl , H_2SO_4 , HNO_3), неорганические высаливатели можно было ожидать экстракцию комплексов внедрения или смешанных комплексов, включая и внутрикислотные соединения. Для исследования применяли следующие соли скандия: $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$, ScCl_3 , $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, приготовленные на 0,15 моль/л соответствующих кислот. Скандий (III) титровали комплексонометрически с применением индикатора ксиленолового оранжевого и ацетатно-аммиачного буферного раствора с $\text{pH} = 4 - 4,5$.

Расслаивание систем проводили при различных концентрациях и отношениях АП:СК. Фазаобразователем служила соль салицилата антипириния, полученная в результате взаимодействия по уравнению 1:

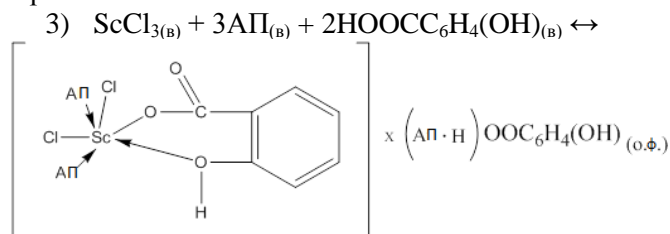


В расслаивающихся системах АП – СК – HCl – NaCl – H_2O ; АП – СК – H_2SO_4 – KBr – H_2O ; АП – СК – HNO_3 – NaNO_3 – H_2O можно было ожидать образование комплексов внедрения по реакции 2:



$X = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{Br}^-$

Ниже приведена реакция 3 смешанного комплекса, сольватированного солью салицилата антипириния:



По такой же схеме наблюдается экстракция нитрата и сульфата скандия (III).

Изучены и построены изотермы экстракции скандия (III) для хлоридных и нитратных растворов.

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ Cl^- И NO_3^-
НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПЕРХЛОРАТА КАЛИЯ ДО ХЛОРИДА**

Лозинская Е.Ф., Архипцев И.С.

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

Одним из важных этапов в производстве аккумуляторов является формирование поверхностных пластин. В состав раствора ванны формирования вводятся разъедающие вещества, в перхлоратном методе электролит: H_2SO_4 90 – 150 г/л, KClO_4 10 – 15 г/л. В процессе формирования пластин необходим постоянный контроль за содержанием перхлората. В основе определения KClO_4 лежит реакция термического разложения до KCl , с последующим аргентометрическим титрованием хлоридов по методу Мора. Для получения необходимой точности и правильности необходимо, чтобы перхлорат переходил в хлорид количественно. Для снижения временных и энергетических затрат на анализ актуально снижение температуры и уменьшение времени разложения. Возможный путь эффективного обеспечения полноты перевода ClO_4^- в Cl^- – использование катализаторов, ускоряющих восстановление до хлорида, исключая побочные продукты (например, ClO_3^-). В этом отношении интересен нитрат калия, обладающий указанной каталитической активностью, а также факт автокатализа превращения перхлората в хлорид. Существуют различные мнения по поводу температуры плавления и начала разложения перхлората, поэтому оценивали интервал 500 – 600 °С. В реакции каталитического разложения перхлоратов выделяют две стадии: плавления кристаллического и термического разложения жидкого перхлората. При добавлении хлорида и нитрата калия образуется смесь эвтектического состава, которая имеет более низкую температуру плавления, чем перхлорат. Таким образом, достигается снижение температуры плавления и обеспечивается гомогенный катализ.

Изучение кинетики разложения перхлората в присутствии нитрата и хлорида калия производили следующим образом: навески перекристаллизованного и выдержанного при 120 °С KClO_4 массой $0,1000 \pm 0,0010$ г и катализатора массой $0,0100 \pm 0,0010$ г помещали в доведённые до постоянной массы фарфоровые тигли и выдерживали при 500, 550, 580 и 600 °С 10, 20, 30 минут. После охлаждения смесей до комнатной температуры, растворяли продукты в 50 см³ дистиллированной воды, содержание хлорида определяли аргентометрически по методу Мора. В присутствии хлоридов при 500 °С степень разложения повышается до 38,4 с 3,8% без катализатора, присутствие нитратов увеличивает ее до 93,13%. По результатам строили кинетические кривые $-\ln(1-\alpha)$ от t , по уравнению линии тренда находили константу скорости, по тангенсу угла наклона графика зависимости $\ln k$ от $1/T$ значения энергии активации: разложение KClO_4 – 196,05 кДж/моль, KClO_4 в присутствии KNO_3 69,19 кДж/моль, KClO_4 в присутствии KCl 51,50 кДж/моль.

СОЗДАНИЕ И АПРОБАЦИЯ ПЬЕЗОСЕНСОРОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ АММИАКА

Баранова А.С.

Воронежский государственный педагогический университет
394043, г. Воронеж, ул. Ленина, д. 86

Одним из распространенных загрязнителей воздуха, который образуется при производстве минеральных удобрений, а также на животноводческих фермах и птицефабриках является аммиак, поэтому необходим контроль содержания аммиака в воздухе рабочей зоны и мест его потенциальных выбросов. В настоящее время наиболее перспективными устройствами для химико-аналитического контроля аммиака являются пьезограмметрические химические сенсоры.

Аналитическим сигналом пьезокварцевого сенсора, служит изменение частоты колебаний пьезокварцевого резонатора (ΔF) при увеличении или уменьшении массы покрытия за счет образования или разрушения на его поверхности определенного соединения. В качестве сорбционных покрытий были использованы различные по свойствам вещества: углеродные нанотрубки, селективные в отношении азот- и углеродсодержащих газов; индикаторы: бромкрезоловый синий (БКС) и тимоловый синий, и лимонная кислота, взаимодействующие с аммиаком по кислотно-основному механизму. Тонкие пленки растворов сорбентов наносили на электроды пьезорезонаторов методами статического испарения капли и погружения в растворы сорбентов.

Испытания работы изготовленных пьезосенсоров проводили на одноканальном газоанализаторе «САГО» в равновесных газовых фазах (РГФ), отобранных над стандартными растворами аммиака с концентрациями 0,03 – 0,12 %. Измерения для каждой концентрации проводили не менее трех раз и рассчитывали аналитический сигнал пьезосенсора $\Delta F_{\text{ср}}$. Для всех испытанных пьезосенсоров наблюдалась линейная зависимость величины $\Delta F_{\text{ср}}$ от концентрации аммиака в РГФ с максимальными коэффициентами достоверности аппроксимации для сенсоров с покрытиями БКС ($R^2 = 0,99$) и тимолового синего ($R^2 = 0,98$).

С целью определения скорости испарения аммиака и рассеивания его в атмосфере имитировали разрыв аммиачного трубопровода – почва площадью 0,25 м² была загрязнена концентрированным раствором аммиака объемом 500 мл. В течение 8 суток производился отбор газовой пробы над почвой и определение концентрации аммиака в ней с помощью пьезосенсора с БКС. Установлено, что средняя скорость уменьшения аммиака в воздухе составляет 130 – 160 мг/сут. и концентрация аммиака достигает ПДК примерно на 9 – 10 сутки после загрязнения почвы.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ УРАНА (VI) ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМ СОРБЕНТОМ

Бахманова Ф.Н., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М.

Бакинский государственный университет

1148, г. Баку, ул. З. Халилова, д. 23

В представленной работе обсуждаются результаты исследования по извлечению и концентрированию микроколичеств урана(VI) полимерным хелатообразующим сорбентом, содержащим фрагменты ацето-пара-аминофенола. Во время синтеза сорбента использовали матрицу сополимера малеинового ангидрида со стиролом.

Раствор урана, готовили растворением точной навески $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в дистиллированной воде. Рабочие растворы получали разбавлением первичного раствора. Необходимые значения pH поддерживали растворами HCl, NaOH и аммиачно-ацетатными буферными растворами. Ионную силу создавали рассчитанными количествами KCl. Кислотность раствора контролировали стеклянным электродом на иономере РН-200. Концентрации растворов измеряли с помощью фотокалориметра КФК-2

Изучена зависимость сорбционной емкости от кислотности раствора. сорбцию урана (VI) выполняли из объема 20 мл раствора. При Рн 4 степень сорбции проходит через максимум. С увеличением концентрации урана (VI) в растворе увеличивается количество сорбированного металла, а при концентрации равной $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л становится максимально (СЕ=534 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 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 2-х часов контакта раствора с сорбентом.

Изучено влияние разных минеральных кислот (HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HCl) с одинаковыми концентрациями на десорбцию урана (VI) из сорбента. эксперимент показал, что максимальная десорбция урана (VI) происходит в 2 М H₂SO₄.

После определения оптимальных условий концентрирования разработанный метод успешно применен для определения микроколичеств уран (VI) в морской воде с предварительным концентрированием. Правильность методики проверяли методом «введено - найдено».

Полученные данные показали, что предлагаемый сорбент может быть использован для концентрирования урана из природных и промышленных объектов. Возможно многократное использование регенерированного сорбента для концентрирования.

ОЦЕНКА ПРИМЕНИМОСТИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЙ СЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ В АНАЛИЗЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ РАСТВОРОВ

Бухаринова М.А., Тарасов А.В.

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

В настоящее время антиоксидантная активность (АОА) рассматривается как один из видов биологической активности и используется для характеристики новых синтезируемых соединений, лекарственного растительного сырья, фармацевтических препаратов, косметических средств, пищевых продуктов, биологических жидкостей и тканей. Мониторинг АОА непосредственно связан со здоровьем населения, играет важную роль в оценке качества продуктов (пищевых, косметических и фармацевтических) и открывает новые возможности применения аналитической химии в медицине.

В результате исследования был разработан планарный твердотельный электрод на основе хлорида/феррицианида серебра. Было показано, что этот электрод является наиболее стабильным в содержащем $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ растворе по сравнению с четырьмя модификациями планарного твердотельного хлоридсеребряного электрода, и, таким образом, может функционировать как электрод сравнения в потенциометрическом определении АОА растворов. Разработанный электрод был объединен с платиновым screen-printed электродом (служит индикаторным электродом) в потенциометрическую сенсорную систему. Сенсорная система была использована для определения АОА фруктовых соков и биологических жидкостей потенциометрическим методом в сравнении с обычным коммерческим (со стеклянным резервуаром, содержащим эталонный электролит) хлоридсеребряным электродом сравнения. Валидация результатов была выполнена на основании критериев Фишера (F-тест) и Стьюдента (t-тест). С целью получения наиболее точных и достоверных аналитических характеристик в анализе была применена измерительная схема, позволяющая регистрировать потенциал одного индикаторного электрода (платинового screen-printed) относительно двух электродов сравнения (разработанного твердотельного электрода на основе хлорида/феррицианида серебра и коммерческого хлоридсеребряного электрода). Полученные экспериментальные значения F- и t-тестов меньше теоретических, что доказывает одинаковую воспроизводимость и статистически незначимые различия между полученными результатами.

Применение нового планарного твердотельного электрода на основе хлорида/феррицианида серебра решило проблему обслуживания и вертикальной ориентации электрода сравнения в потенциометрическом определении АОА.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00215 мол_а.

КОМПЛЕКСОНЫ, ПРОИЗВОДНЫЕ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ, В АНАЛИЗЕ КИСЛОТНОСТИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ И КОНТРОЛЕ СОДЕРЖАНИЯ В НИХ НИТРАТ-ИОНОВ

Варламова А.А., Никольский В.М.

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

Качественные продукты питания в настоящее время являются одним из важнейших факторов для здоровья человека. Поэтому мы предлагаем бережный контроль электрофизических параметров и содержания ионов в пищевых продуктах. Для этого нами создана индикаторная бумага экспресс-анализа содержания нитратов и универсальный электролитический ключ для измерения кислотности, содержания нитратов, а также спелости плодов, ягод и овощей без нарушения их целостности.

Нами получен патент на полезную модель для анализа нитрат-ионов в растворах. Первый слой этой модели пропитан раствором экологически безопасного комплекса - N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты; второй слой содержит цинковый порошок, а в третьем слое, присутствует диметил-1-нафтиламин для осуществления реакции Грисса [1]. Для совершенствования индикаторной бумаги экспресс-контроля содержания нитратов нами предложено в слое с тестом Грисса вместо 1-нафтиламина использовать диметил-1-нафтиламин, который не является канцерогеном, однако, по химическому действию аналогичен 1-нафтиламину и может с успехом применяться в составе реактивов для анализа нитрат-ионов.

С помощью созданного нами электролитического ключа можно определять в ягодах, плодах и овощах такие электрофизические параметры, как кислотность (рН), электросопротивление, а также содержание нитратов, при сохранении целостности испытуемого объекта. Для определения кислотности (рН) исследуемого объекта или содержания в нем интересующих ионов (например, нитрат-ионов) в ягоды, плоды или овощи втыкаются два разовых стерильных шприца, в которых игла и шприц заполнены насыщенным раствором хлорида калия, а вместо поршней шприцов свободно вставляются стандартные электроды (измерительный и электрод сравнения). Электроды подключаются к иономеру, фиксирующему искомым параметр.

1. Пат. № 169694 Рос. федерация. Индикаторная бумага для анализа нитратов : опубл. 28.03.2017 / Варламова А.А., Гюльханданьян Е.М., Никольский В.М., Гридчин С.Н.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проект № 42967).

**ЭКСТРАКЦИЯ МЕДИ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ
«АМИДОПИРИН – САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ВОДА»***Гольшева Ю.С., Аликина Е.Н.*Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Салициловая кислота (СК) является органическим комплексообразователем, относится к классу оксикарбоновых кислот. Кроме этого, салициловая кислота является кислотой средней силы. Поэтому она способна выступать в качестве компонентам экстракционных систем, расслаивающихся без органического растворителя. Амидопирин (АмП), как и многие другие N,O-содержащие органические соединения, также является одним из наиболее распространенных типов лигандов в химии координационных соединений и может выступать в качестве компонента расслаивающихся систем. С точки зрения протолитических свойств амидопирин является слабым органическим основанием.

Расслаивающиеся системы на основе амидопирин и салициловой кислоты безопасны и экологичны, так как единственным жидким компонентом в них является вода, а твердые вещества малотоксичны. В результате протолитического взаимодействия компонентов образуется новое соединение, ограниченно растворимое в воде. Оно и выделяется в отдельную микрофазу, в которую в дальнейшем способны извлекаться ионы металлов.

Объем образующейся в результате кислотно-основного взаимодействия амидопирин с салициловой кислотой органической фазы зависит от любого фактора, сдвигающего равновесие указанной протолитической реакции, т.е. от введения кислот, щелочей, изменения концентраций составляющих компонентов.

Установлено, что в расслаивающейся системе вода АмП – СК – вода в органическую фазу извлекаются ионы меди (II). Определены оптимальные условия экстракции. С ростом концентрации салициловой кислоты экстракция меди увеличивается; повышение концентрации амидопирин сказывается на экстракции меди обратным образом, то есть с ростом $C_{\text{АмП}}$ извлечение меди понижается. Вероятно, салициловая кислота входит в состав комплексного соединения, а амидопирин выступает только как сольватирующий реагент. Экстракция эффективнее протекает в присутствии незначительных количеств щелочей (до 0,15 моль/л NaOH); введение хлороводородной кислоты (даже небольших количеств) оказывается неэффективно, экстракция меди снижается до 20 %.

Определены спектрофотометрические характеристики образующегося комплексного соединения меди, по наличию батохромного сдвига доказано наличие комплексообразования в тройной системе Cu – АмП – СК. Установлено соотношение компонентов в извлекающемся комплексе, которое оказалось равным Cu:АмП:СК = 1:1:1.

ДИНАМИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМ ПОЛИАМИНОСТИРОЛОМ СО СТЕПЕНЬЮ МОДИФИЦИРОВАНИЯ 0.5

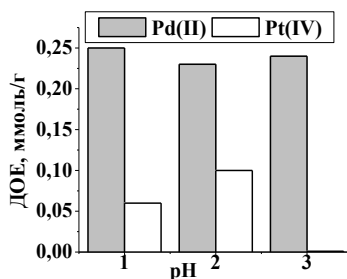
Гребенькова В.О., Алифханова Л.М.к., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.

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

Низкое содержание благородных металлов в различных объектах, наряду со сложным их составом, определяют необходимость использования сорбционных методов разделения и концентрирования на стадии пробоподготовки. Важнейшей характеристикой любого сорбционного материала являются его селективные свойства.

Целью работы было исследование сорбции ионов благородных металлов сульфэтилированным полиаминостиролом со степенью модифицирования 0.5 (СЭПАС 0.5) в динамическом режиме.

Изучена селективность сорбции хлоридных комплексов ионов благородных металлов СЭПАС 0.5 в динамических условиях в интервале рН 1.0-4.0 в системах палладий (II)–платина (IV) и палладий (II)–золото (III). Растворы пропускали через патрон, содержащий 20 мг сорбента со скоростью пропускания 2 см³/мин. Концентрацию ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии. По полученным динамическим выходным кривым сорбции данных ионов металлов рассчитана динамическая обменная емкость (ДОЕ) СЭПАС (см. рисунок).



Влияние рН на ДОЕ СЭПАС 0.5 по ионам Pd (II) и Pt (IV)

Установлено, что увеличение рН раствора приводит к уменьшению сорбции исследуемых ионов металлов. Наибольшей селективности сорбции палладия (II) отвечает рН 3.0: в данных условиях платина (IV) СЭПАС 0.5 не извлекается.

При рН 2.0 также получены динамические выходные кривые сорбции хлоридных комплексов палладия (II) и золота (III) при их совместном присутствии в растворе. Соответствующие значения ДОЕ СЭПАС 0.5 по палладию (II) и золоту (III) составили 0.14 и 0.03 ммоль/г.

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

**CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF AMINO ACIDS
IN PROTEIN HYDROLYSATES***Dome K.V.^(1,2), Bychkov A.L.^(2,3)*⁽¹⁾ Novosibirsk state university

630090, Novosibirsk, Pirogova St., 1

⁽²⁾ Institute of solid state chemistry and mechanochemistry SB RAS

630128, Novosibirsk, Kutateladze St., 18

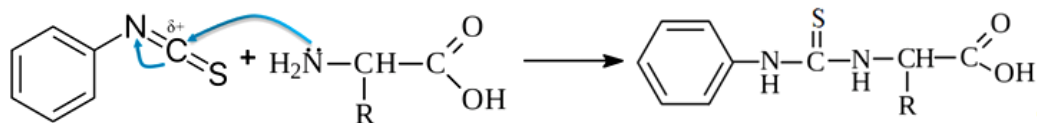
⁽³⁾ Novosibirsk state technical university

630073, Novosibirsk, K. Marksa Ave., 20

Currently functional foods with enhanced bioavailability of important nutrients are of great interest. These foods allows to increase the overall level of consumption of proteins, dietary fiber, vitamins, etc. Sports, children's and medical nutrition products based on low molecular weight oligopeptides and free amino acids are widely used. It is necessary to use methods of qualitative and quantitative determination of the mixture components to optimise the compound of foods. High performance liquid chromatography (HPLC) in gradient elution mode is a promising method for the determination of free amino acids and polypeptides with low molecular weight.

The aims of this work are adaptation of the method of chromatographic qualitative and quantitative determination of amino acids and its application for the analysis of protein materials.

Seventeen proteinogenic amino acids were selected as analytes. Phenylisothiocyanate is a high-reactivity reagent for the pre-column quantitative derivatization of amino acids by reverse-phased HPLC. During this work a procedure was developed for obtaining phenylthiocarbomoyl derivatives of amino acids (see the figure). The optimal gradient elution conditions were found to achieve the satisfactory peak resolution ($R_s < 0.5$). Calibration curves were described for all analytes for the quantitative determination of amino acid content.



Derivatisation of amino acids by phenylisothiocyanate

The adapted methodology for the qualitative and quantitative determination has been applied to proteins (for example, bovine serum albumin). The proteins were hydrolyzed by hydrochloric acid to obtain free acids. The quantitative composition of amino acids in hydrolysates changed depending on the time of hydrolysis.

This research was supported by the Russian Science Foundation (project No. 19-73-10074).

**КОРРЕЛЯЦИЯ ИНФОРМАЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО НОСА
О ЗАПАХЕ СО СТАНДАРТНЫМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ
ДЛЯ ГИНЕКОЛОГИЧЕСКИХ БИОПРОБ**

Доровская Е.С., Босикова Ю.Н.

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

По статистике Минздрава РФ зафиксировано ежегодное увеличение количества женщин, страдающих гинекологическими заболеваниями. Именно от состояния здоровья женщины зависит здоровье ее будущих детей и всего поколения. Одним из приоритетных направлений в развитии нашей страны является расширение возможностей и повышение доступности средств медицинской диагностики. Разработка методов быстрой диагностики, которые позволят существенно сократить время принятия решения, весьма актуальна. Имеющиеся на сегодняшний день методы определения гинекологического состояния здоровья женщины весьма информативны, но требуют длительного времени проведения анализа. Предлагаемое инновационное решение – применение пьезокварцевого микро-взвешивания на основе газовых сенсоров с фазами наноматериалов. Объект исследования – цервикальная слизь, отобранная специалистом, прибор - многоканальный анализатор газов «AquaStok» (Россия) с методологией «электронный нос» [1]. Исследования проводились без нарушения техники безопасности и медицинской этики. Слизь, после отбора, помещалась на предметное стекло и подносилась к ячейке детектирования с фронтальным вводом паров биопробы.

Одними из аналитических характеристик, полученных при обработке информации электронного носа, являются параметры качественного состава запаха A_{ij} (26). Данные параметры рассчитаны для 30 пациенток с различными отклонениями и без них, с параллельным исследованием биопроб (мазок слизи, кровь) стандартными методами. По параметрам качественного состава запаха цервикальной слизи обнаружено присутствие таких маркеров-воспалений/инфекций, как аммиак, алкиламины, масляная кислота, что согласуется с установленным диагнозом специалиста. Установлено, что форма суммарного аналитического сигнала массива сенсоров в парах биопробы при близком состоянии гинекологического здоровья различаются не более чем на 20%. При наличии воспаления или других отклонений, изменяются как форма, так и площадь фигуры. Это является основой для принятия решения о состоянии здоровья пациентов. Правильность выводов подтверждали согласованием с результатами клинических и лабораторных исследований.

1. Кучменко Т.А., Шуба А.А., Тюркин И.А., Битюкова В.В. Оценка состояния биологических проб по составу равновесной газовой фазы с применением мультисенсорной системы // Журнал аналитической химии. 2014. Т. 69, № 5. С. 534.

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЭРИОХРОМЦИАНИНА R
С Al и Sc В ПРИСУТСТВИИ КАТИОННОГО ПАВ
ХЛОРИДА АЛКИЛБЕНЗИЛДИМЕТИЛАММОНИЯ**

Драчев А.М., Денисова С.А.

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

Имеются данные, что в присутствии некоторых катионных ПАВ (КПАВ) в определенных концентрациях происходит существенное улучшение аналитических характеристик цветных реакций ионов металлов с хромофорными реагентами трифенилметанового ряда. Представляло интерес изучить возможность использования для модифицирования цветных реакций ионов металлов с ЭХЦ промышленно выпускаемое КПАВ – хлорид алкилбензилдиметиламмония $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5] \cdot Cl$, где $n = 10-18$ (катамин АБ, Кат), которое являлось объектом исследования.

При различных значениях pH и соотношениях компонентов сняты спектры светопоглощения ЭХЦ и его комплексов с Al и Sc без катамина АБ и в его присутствии. Оптимальный интервал pH комплексообразования как для алюминия, так и для скандия одинаков и лежит в интервале от 6 до 6,5.

Концентрации ПАВ в системе меньше, чем 10^{-4} моль/л, приводят к образованию осадков. Оптимальная концентрация катамина АБ составляет $1,04 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что примерно в 3 раза выше ККМ. В этом случае достигается не только более высокая контрастность реакций, но и небольшое увеличение интенсивности светопоглощения комплексов с Al и существенное повышение чувствительности реакции ЭХЦ со Sc.

Методами изомолярных серий и насыщения изучено комплексообразование алюминия и скандия с ЭХЦ в двойных системах и в присутствии катамина АБ. Установлено, что введение ПАВ в систему ЭХЦ – Al (Sc) приводит к постепенному разрушению существующих комплексов с соотношением компонентов 2:1 и увеличению числа координированных лигандов с двух до трех.

При pH 6,15 построены градуировочные графики и рассчитаны молярные коэффициенты светопоглощения, представленные в таблице.

Оптические характеристики комплексов ЭХЦ с Al и Sc

Комплекс	λ_{max} , нм	ϵ
ЭХЦ-Al	533	$6,5 \cdot 10^4$
ЭХЦ-Al-Kat	626	$6,9 \cdot 10^4$
ЭХЦ-Sc	542	$2,7 \cdot 10^4$
ЭХЦ-Sc-Kat	613	$1,3 \cdot 10^5$

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что введение катамина АБ наиболее эффективно сказывается на комплексообразовании Sc с ЭХЦ.

ВОЗДЕЙСТВИЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА γ -Fe₂O₃ НА КУЛЬТУРЫ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ

Журавлева М.В.⁽¹⁾, Зайко А.А.⁽¹⁾, Полюнов В.А.⁽¹⁾, Максимова Е.Н.⁽¹⁾,
Сафронов А.П.^(2,3), Курляндская Г.В.⁽²⁾

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

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

⁽³⁾ Институт электрофизики УрО РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д.106

Впервые проведены комплексные исследования возможного токсического действия магнитных наночастиц (МНЧ) γ -Fe₂O₃ при помощи трех стандартизированных методик биотестирования с использованием культур микроводорослей: 1. *Chlorella vulgaris* Beijer – 72-часовой острый опыт (ГОСТ Р 54496-2011 (ИСО 8692:2004)); 2. 22-часовой острый опыт (ПНД ФТ 14.1:2:3:4.10-04. Т 16.1:2:2.3:3.7-04); 3. *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Vreb. – 72-часовой острый опыт (ГОСТ Р 54496-2011 (ИСО 8692:2004)). Токсикологические опыты проводили в концентрациях МНЧ от 0,4 до 50,0 мг/л.

Действие МНЧ оценивали по степени подавления удельной скорости роста культуры μ (1/сут) в опыте по сравнению с контролем (% от контроля) на момент окончания опыта. Плотность клеток измеряли с помощью спектрофотометра ПЭ-5300ВИ или измерителя плотности ИПС-03.

Рассчитанные нами удельные скорости роста μ (1/сут) водорослей в контроле по методикам выращивания 1-3 составили 0,73±0,02, 0,62±0,03 и 3,60±0,34 соответственно, что так же хорошо согласуется с приведенными в унифицированных руководствах величинами. Полученные значения тестовых показателей практически не отличаются от контрольных в очень широком, почти стократном, диапазоне концентраций МНЧ (см. таблицу). Увеличение концентрации более 50 мг/л мы посчитали нецелесообразным из-за высокой собственной оптической плотности суспензии, что делает измерение тестовых показателей практически невозможными.

Влияние МНЧ на μ (1/сут) водорослей (% от контроля)

С МНЧ (мг/л)	<i>Ch. vulgaris</i> (72 ч)	<i>S. quadricauda</i> (72 ч)	<i>Ch. vulgaris</i> (22 ч)
0,4	94	92	96
2,0	96	110	97
10,0	99	108	100
50,0	95	110	101

Таким образом, ни одна из трех использованных нами стандартизированных к настоящему времени методик биотестирования не позволила выявить достоверно токсического действия магнитных наночастиц γ -Fe₂O₃ в остром опыте.

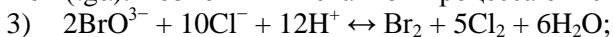
КИНЕТИКО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРАЗИНА ПО ИНГИБИРОВАНИЮ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МАЛАХИТОВОГО ЗЕЛЕНОГО БРОМАТ-ИОНОМ

Захарова Д.М., Данилина Е.И.

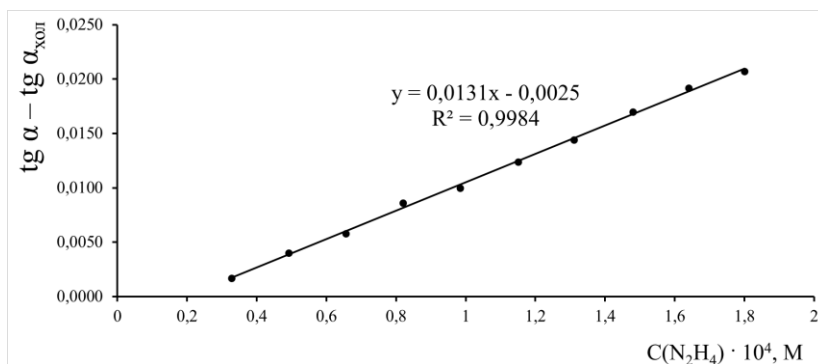
Южно-Уральский государственный университет
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76

Гидразин и его производные активно применяются в промышленности, сельском хозяйстве, при производстве ракетного топлива. Они очень токсичны, поэтому чрезвычайно важен контроль их содержания в окружающей среде. Кинетико-фотометрические методы определения гидразина просты, высокочувствительны и часто используются для определения гидразина и его производных в водных растворах, основываясь на восстановительных свойствах гидразина.

В данной работе описан предложенный впервые кинетико-фотометрический метод определения гидразина, основанный на реакции окисления малахитового зеленого бромат-ионом. В процессе окисления малахитового зеленого окраска постепенно исчезает, присутствие гидразина и его производных в реакционной смеси ингибирует обесцвечивание раствора, уменьшая наклон кинетической кривой ($\text{tg } \alpha$). Возможный механизм процесса описывается уравнениями:



Измерения были выполнены с помощью спектрофотометра ECOVIEW B-1100, при длине волны 614 нм. Градуировочный график (см. рисунок) был получен после нахождения оптимальных концентраций компонентов системы: $C(\text{HCl}) = 2,6 \times 10^{-2} \text{ М}$; $C(\text{KBrO}_3) = 3,0 \times 10^{-4} \text{ М}$; $C(\text{KCl}) = 0,1 \text{ М}$; $C(\text{MG}) = 2,8 \times 10^{-5} \text{ М}$ и значения тангенса угла наклона для холостого опыта $\text{tg } \alpha_{\text{хол}} = (-0,0258 \pm 0,0008)$.



Градуировочный график при определении гидразина

Полученный градуировочный график описывается уравнением прямой и обработан ЛМНК: $y = (0,0131 \pm 0,0005)x - (0,0025 \pm 0,0005)$, график линеен в диапазоне концентраций сульфата гидразина $(0,3-1,8) \times 10^{-4} \text{ М}$. Метрологические характеристики определения: $S_r = 1,8 \%$, $C \pm \Delta C = (9,0 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ М}$, $\delta = 0,7 \%$.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА ИНДОМЕТАЦИНА ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Карчевский А.В., Баранова Н.В.

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

Полиморфизм – это способность вещества существовать в различных кристаллических формах при одинаковом химическом составе. Такие формы называются полиморфными модификациями. Важность оценивания полиморфного состояния субстанции необходима в тех случаях, когда полиморфная модификация определяет терапевтическую эффективность и безопасность лекарственного препарата. К полиморфным превращениям и аморфизации вещества могут привести как механическое воздействие на молекулярные кристаллы, так и таблетирование в присутствии бромида калия при проведении ИК-спектроскопического анализа лекарственного вещества.

Твердый индометацин существует в нескольких кристаллических модификациях и аморфном состоянии, среди которых при нормальных условиях стабильной является γ -форма. Известно, что для сохранения кристаллической структуры индометацина используют полиэтиленгликоль (ПЭГ), применяющийся в качестве эксципиента в лекарственных средствах.

Был проведен ИК-спектроскопический анализ образца препарата индометацин (Софарма, Болгария) и ПЭГ-2000. В ИК-спектре выделены полосы поглощения, характерные для индолил-радикала, валентных и деформационных колебаний ароматического кольца, $-C(O)-$ группы, а так же валентных колебаний $-COOH$ -группы (см. таблицу).

ИК-спектроскопический анализ индометацина

Функциональная группа	Полоса поглощения, cm^{-1}	
	Индометацин	Индометацин + ПЭГ
Индолил-радикал	1479	1468
Ароматическое кольцо	1692, 1224	1692, 1281
$-C(O)-$	2900, 1717	2900, 1716
$COOH$ -группа	3380	3383, 2926

В результате эксперимента обнаружили, что длительность хранения механо-активированной таблетированной смеси индометацина и ПЭГ-2000 не влияет на структуру индометацина. Изменения в ИК-спектре свидетельствуют о том, что в данных условиях происходит ослабление системы водородных связей в индометацине или образование новых, более прочных. Рекомендуется использовать ПЭГ-2000 с целью стабилизации индометацина при таблетировании с КВг.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ДЕГРАДАЦИИ АВИАЦИОННОГО МАСЛА

Коробов Н.А., Харитонова Л.А.

Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия»
394064, г. Воронеж, ул. Старых Большевиков, д. 54 а

Современные авиационные двигатели (газотурбинные) работают при высоких температурах и больших частотах вращения турбин. Надежность работы двигателей обеспечивает применение качественных и эффективных масел. Подвод масла к узлам трения газотурбинных двигателей осуществляется для смазывания поверхностей трения и отвода тепла от этих узлов.

Масла для двигателей различного типа проходят тщательную проверку. При оценке качества масла учитывают условия эксплуатации и напряженность работы его в двигателе. При эксплуатации масел в любом двигателе происходит неизбежный процесс – деградация. Тепловой и механический режимы, загрязнения, приводят к тому, что масло не может долго выполнять свою функцию смазывающего материала. При деградации смазочного материала первоначально происходит разрушение его химических компонентов и образование большого количества продуктов окисления, образованных путем химических реакций между базовым маслом и присадками в кислород/азот насыщенной среде. При экстремальных температурных условиях эксплуатации авиамасел данные продукты окисления приводят к коррозии смазываемых маслом частей машин и образованию отложений и шлама, которые быстро забивают масляные фильтры. Поэтому очень важно проводить мониторинг и контроль основных показателей качества масла по мере его старения.

Техническая диагностика и контроль значения общего кислотного числа, одного из важнейших показателей качества масел, позволяет обеспечить надежную работу двигателя. Присутствие органических кислот в маслах крайне нежелательно. Низкомолекулярные жирные кислоты имеют большую коррозионную агрессивность, поэтому кислотное число масел строго нормируется в соответствующих государственных стандартах.

Для определения кислотного числа авиационного масла традиционно применяется химическое титрование соединений кислотного характера гидроксидом калия (мг КОН/г). Однако, при установлении некоторой точки, когда оно не может более выполнять свою функцию смазывающего материала, кислотное число изменяется незначительно. Так, для минерального масла МС-8П оно меняется в интервале 0,05-0,7 мг КОН/г. Чтобы не пропустить момент замены масла необходимо подбирать условия анализа, позволяющие получать достоверные результаты при определении кислотного числа.

В настоящей работе подобраны условия для определения изменяющегося кислотного числа в процессе окисления масла МС-8П: масса пробы, время нагрева пробы, соотношение спирта и эфира для растворения пробы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АМИНОПОЛИКАРБОНОВЫХ И ФОСФОНОВЫХ КОМПЛЕКСОНОВ НА ОСАЖДЕНИЕ КАРБОНАТА БАРИЯ

Ложкин А.С., Иванов В.А., Чернова С.П.

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

Процессы добычи нефти или газа часто сопровождаются нежелательным образованием отложений неорганических солей, в составе которых встречаются карбонат магния, кальция и бария. Их устранение ежегодно обходится производству в миллионы долларов в виде потерянной продукции, но применение комплексонов, в качестве ингибиторов, не допускают образования неорганических осадков, тем самым продлевая срок службы оборудования. В связи с этим актуально изучение влияния различных комплексонов на образование неорганических отложений в процессе разработки месторождения нефти.

Целью настоящей работы является изучение влияния аминополикарбонновых и фосфоновых комплексонов на степень осаждения карбоната бария. Для этого были поставлены следующие задачи: изучение комплексообразования в системах Ba^{2+} -комплексон, исследование влияния температуры и комплексонов на степень осаждения карбоната бария.

Для изучения влияния температуры и комплексонов на степень осаждения карбоната бария создавали модельные системы смешиванием растворов $BaCl_2$ и $NaHCO_3$ с соотношением концентраций 1:2 соответственно. Количественное содержание ионов бария определяли титриметрическим методом с использованием индикатора флуорексона и турбидиметрическим методом с хроматом калия. Для второго метода был построен градуировочный график.

В ходе эксперимента установлено, что скорость осаждения карбоната бария при температуре 25 °С достигает 30 %, а при 40 °С приближается к 50 %. Поэтому для дальнейших исследований выбраны температуры 25 °С – температура близкая, к температуре окружающей среды и 40 °С – одна из температур, при которой происходит добыча нефти.

В качестве ингибиторов осаждения карбоната бария исследовали такие комплексоны, как этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА), гексаметилендиаминтетрауксусная (ГМДТА), окиэтилидендифосфоновая (ОЭДФ) и нитрилотрифосфоновая (НТФ) кислоты. Рассчитаны степени осаждения карбоната бария в присутствии комплексонов, определены эффективные концентрации для ингибирования осаждения карбоната бария, проведен сравнительный анализ влияния выбранных комплексонов на процесс осаждения.

Дополнительно потенциометрическим методом изучено комплексообразование в системах Ba^{2+} -комплексон. Рассчитаны константы диссоциации комплексонов и константы устойчивости образующихся комплексов. Полученные данные в дальнейшем помогут понять механизм влияния комплексонов на осаждение карбоната бария.

ОКСИДЫ ТИТАНА И МЕДИ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА КАЛИЯ В ХЛОРИД

Лозинская Е.Ф., Ермолин Д.В., Зайцева К.Д.

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

Перхлорат калия находит широкое применение как компонент взрывчатых смесей, окислитель, катализатор. Реакция его термического разложения составляет часто ведущий процесс, обеспечивающих полезные свойства продукта. Термическое разложение перхлорат-иона сопровождается незначительным экзотермическим эффектом, протекает параллельно с плавлением кристаллического вещества и имеет в качестве конечных продуктов хлорид и кислород, однако протекает в зависимости от условий с образованием различных форм хлорсодержащих соединений (хлоратов, хлоритов, хлоридов). Температура начала разложения многими авторами определяется неоднозначно, различные добавки оказывают разнонаправленное воздействие на кинетику разложения.

Определение перхлората калия в составе серноокислого раствора, применяемого для получения поверхностных пластин свинцовых аккумуляторов, основано на термическом разложении перхлората в составе смеси кристаллических сульфата, перхлората калия или натрия и калия. Погрешности пробоподготовки, связанные с неполным переводом перхлората в хлорид, ведут к заниженным результатам, длительное время и высокая температура разложения - к дороговизне анализа. Была предпринята попытка оценить каталитические свойства оксидов 3d-металлов в реакции термического разложения перхлората калия.

По данным термогравиметрии перхлората калия: при ≈ 300 °C отмечается фазовый переход кристаллического перхлората, при 550 °C плавление, на температуру 560 °C приходится начало интенсивного разложения. Разложение проводили путем экспонирования навески массой $0,1000 \pm 0,0010$ г прокаленного до постоянной массы KClO_4 в интервале температур от 430 °C до 550 °C. Кинетику разложения перхлората калия до хлорида оценивали по результатам прямого аргентометрического титрования пробы после разложения при заданной температуре в течение 10, 20 и 30 минут в присутствии $0,0100 \pm 0,0010$ г катализатора.

В качестве катализаторов разложения были выбраны оксиды 3d-металлов: CuO (II) вследствие высокой активности, связанной с легкостью электронных переходов между состояниями в различных степенях окисления Cu^0 , Cu^{+1} , Cu^{2+} , и TiO_2 в связи с его сравнительно инертными свойствами, высокой температурой плавления, сильно-развитой поверхностью (рутил, 780 нм).

Значительное увеличение степени превращения перхлората в хлорид при введении CuO наблюдается при 480 °C: 10 минут прокаливания с 1,28% до 18,47%; 20 минут - с 1,31% до 73,99%; TiO_2 при 450 °C: 20 минут прокаливания с 2,50% до 97%. Рассчитанные значения энергии активации: KClO_4 196,05 кДж/моль, KClO_4 в присутствии TiO_2 133,42 кДж/моль, KClO_4 в присутствии CuO 161,58 кДж/моль.

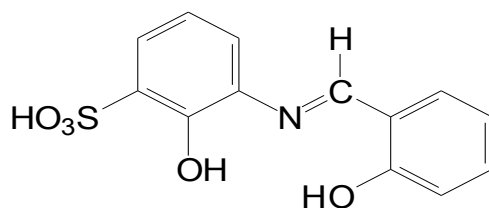
**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА (III)
С (E)-2-ГИДРОКСИ-3-(2-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН)
(АМИНО)БЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТой**

Мамедова Ч.А., Алиева Ф.С., Шыхалиев Н.Г., Чырагов Ф.М.

Бакинский государственный университет

1148, г. Баку, ул. З. Халилова, д. 23

На основе салицилового альдегида нами было синтезирован новый реагент: (E)-2-гидрокси-3-((2-гидроксибензилиден)(амино)бензол-сульфо)кислота.



Исследовано взаимодействие железа (III) с (E)-2-гидрокси-3-((2-гидроксибензилиден)(амино)бензолсульфо)кислотой (R) в отсутствии и присутствии Тритон X114. Нами установлено, что этанольный раствор R при pH 4 имеет полосу поглощения с максимумом ($\lambda=310$ нм). Установлено оптимальные условия комплексообразования бинарного комплекса: $\lambda=400$ нм, при pH 4. Исследование полученного комплекса в присутствии Тритон X114 показало, что под его влиянием образуется разнолигандный комплекс Fe(III)-R-Тритон X114 с максимальным светопоглощением 365 нм при pH 3 соответственно. Соотношение компонентов в составе установлены методами изомолярных серий, относительного выхода Старика-Барбанеля и сдвига равновесия. Все методы показали, что соотношение компонентов в бинарном комплексе Fe(III)-R равно 1:2, а в разнолигандном комплексе Fe(III)-R-Тритон X114 равно 1:2:1. Изучено влияния посторонних ионов на определение железа (III) в виде бинарных и разнолигандных компонентов. Установлено что, большое количества посторонних ионов и маскирующих веществ не мешают на определение железа (III).

**ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НИКЕЛЯ (II)
С 1-ФЕНИЛ-2-(2-ГИДРОКСИ НИТРОФЕНИЛГИДРОЗО)БУТАДИО-1,3
В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТЬИХ КОМПОНЕНТОВ**

Марданова В.И.⁽¹⁾, Тахирли Ш.А.⁽²⁾, Гаджиева С.Р.⁽¹⁾, Чырагов Ф.М.⁽¹⁾

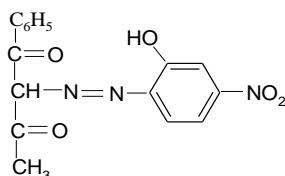
⁽¹⁾ Бакинский государственный университет

1148, г. Баку, ул. З. Халилова, д. 23

⁽²⁾ Ленкоранский государственный университет

Ленкорань, ул. А. Асланова, д. 50

Никель широко используется в гальванике, производстве никель-кадмиевых батарей, керамические, хирургические и зубные протезы, магнитные ленты и компьютер компонентов и никелевых катализаторов. В представленной работе фотометрическим методом исследовано комплексообразование никеля(II) с 1-фенил-2-(2-гидрокси-4-нитрофенилгидрозо) бутадиио-1,3 (**R**) в присутствии α, α' -дипиридил (α, α' -дип), этилендиамин (Ед) и фенонтолин (Фен).



Состав и строение реагента установлены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Установлены константы устойчивости и соотношения компонентов в составе образующихся комплексов (табл 1). Молярные коэффициенты светопоглощения, интервал линейности градуированного графика для определения никеля(II), а также другие аналитические характеристики реагентов даны в таблице.

Спектрофотометрические характеристики комплексов

Комплекс	pH	$\lambda_{\text{ма}}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$, л/мол·см	Ме: R	Подч. Зако- ну Бера, мкг/мл	lgK
NiR	6	452	27	0.875 ± 0.04	1:2	0.46 - 2.78	8.24 ± 0.04
Ni(II)-R α, α' - дип	5	482	30	1.31 ± 0.03	1:2:1	0.13 - 2.32	9.19 ± 0.06
Ni(II)-REд	4.5	478	26	1.128 ± 0.02	1:2:1	0.11 - 2.32	9.23 ± 0.06
Ni(II)-RФен	5	481	29	1.205 ± 0.03	1:2:2	0.11 - 2.32	9.31 ± 0.04

Изучено влияние посторонних ионов на комплексообразование никеля(II) с R в отсутствии и в присутствии третьих компонентов.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОАГУЛИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ КАУЧУКОВ ИЗ ЛАТЕКСА

Олейникова Е.А., Животенко Т.С., Санникова Н.Ю., Никулин С.С.

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

Широкое применение каучуков эмульсионной полимеризации обуславливает ежегодное многотонажное их производство. Однако при этом образуется огромное количество сточных вод, содержащих трудноулавливаемые на очистных сооружениях компоненты полимеризационной и коагуляционной систем, загрязняющих окружающие водоемы. Выделение каучука из латекса возможно с применение различных технологий. Наиболее распространенный коагулирующий агент - хлорид натрия, расход которого достаточно велик и достигает 220 кг/т каучука. В современной технологии синтетического каучука в качестве коагулирующего агента применяют полимерные четвертичные соли аммония (ПЧСА), расход которых значительно ниже и составляет 3-5 кг/т каучука.

Подбор оптимальной коагулирующей системы – актуальная технологическая задача в производстве каучуков эмульсионной полимеризации.

Выполнена оценка коагулирующей способности солей щелочноземельных металлов, а именно Mg (магния), Ca (калия) и Sr (стронция), на примере их солей (см. таблицу). Процесс коагуляции проводили по общепринятой методике.

Выделение каучука из латекса СКС-30 АРК различными солями

Вид коагулянта	Выход каучука, %						
	5	10	15	20	25	30	35
Расход CaCl ₂ , кг/т каучука	5	10	15	20	25	30	35
Выход коагулюма, %	40,0	45,5	73,0	80,0	89,0	95	97,0
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кп	кп
Расход MgCl ₂ , % на каучук	5	10	15	20	25	30	35
Выход коагулюма, %	46,0	53,0	75,0	85,0	90,0	94,0	97,0
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кп	кп
Расход SrCl ₂ , % на каучук	5	10	20	30	40	50	60
Выход коагулюма, %	38,0	47,0	67,0	85,0	93,0	96,0	97,0
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кп	кп

Анализ экспериментальных данных показал, что замена хлорида натрия на хлориды магния и кальция позволяет снизить расход коагулирующего агента со 150 кг/т каучука на 30-35 кг/т каучука. Высокий расход хлорида стронция можно связать с тем, что возрастанием атомного веса металла его коагулирующая способность снижается.

ФОРМИРОВАНИЕ МАССИВА ПЬЕЗОСЕНСОРОВ ДЛЯ МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИДКИХ ТОПЛИВАХ

Лисицкая Р.П., Подгорнов В.М., Шабельский В.С.

Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия»
394064, г. Воронеж, ул. Старых Большевиков, д. 54 а

Пьезокварцевые резонаторы (ПКР) нашли широкое применение для детектирования паров летучих соединений в газовой фазе. Управление селективностью датчиков осуществляется нанесением пленок сорбентов на электроды ПКР. Пьезокварцевый резонатор, электроды которого модифицированы нанесением полимерного сорбента – селективного и чувствительного к парам летучих веществ, – называется химическим сенсором. ПКР работает по принципу микровзвешивания на основе прямого и обратного пьезоэлектрического эффектов.

Летучие фракции переработки нефти (бензин, керосин, лигроин) представляют собой сложную смесь легколетучих углеводородов (алканов разветвленного и линейного строения, алкенов, нафтенов, аренов) различной полярности.

Цель исследования – формирование массива пьезосенсоров на основе ПКР с модифицированными электродами для детектирования смеси углеводородов в нефтепродуктах.

Для реализации поставленной цели решались следующие задачи: подбор из базы данных селективных покрытий электродов ПКР, по-разному сорбирующих соединения легколетучей фракции нефтепродуктов; адаптация сформированного массива пьезосенсоров к парам легколетучих веществ (ЛЛВ) жидких топлив.

В качестве сорбентов – модификаторов электродов ПКР изучены стандартные хроматографические фазы различной полярности: полиэтиленгликоль-2000, полиэтиленгликоль адипинат (ПЭГА), полиоксиэтилен-(21)-сорбитан-моноолеат (Tween-40), октилполиэтоксифенол, Triton X-100 (ТХ-100), поливинилпирролидон, полистирол (ПС) и специфические сорбенты: дициклогексан-18-краун-6 (18К6), ди- β,β' -цианэтокси-диэтиловый эфир (ДЦЭДЭЭ), 1,2,3-трис(β -циано)этоксипропан (ТБЭП), триоктилфосфиноксид (ТОФО) в смеси с ПС, пчелиный воск, пчелиный клей.

Эксперимент осуществляли на модельной моносенсорной установке.

Изучена сорбция смеси ЛЛВ, составляющих летучую фракцию нефтепродуктов на тонких пленках сорбентов – модификаторов электродов ПКР. Сформирован массив 6-ти пьезосенсоров на основе сорбентов: ПЭГА, Tween-40, ТХ-100, 18К6, ДЦЭДЭЭ, ТОФО. Полученный массив адаптирован к легколетучей фракции авиационного керосина и автомобильного бензина марки АИ-92, АИ-95.

Различие в кинетике сорбции ЛЛВ и геометрии «визуальных отпечатков» откликов массива пьезосенсоров дает возможность применения анализатора газов на основе химических сенсоров для детектирования легколетучей фракции жидких топлив с целью оценки их качества.

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПО ДАННЫМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО И КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДОВ

Потапова Т.Ю., Бондарева Л.П.

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

Общая минерализация водных растворов – показатель количества содержащихся в смеси растворённых веществ. В настоящее время комплексную оценку минерального состава водных растворов проводят по методу «сухого остатка» или рефрактометрическим методом. Достаточно достоверную информацию о содержании минеральных примесей могут дать потенциометрический и кондуктометрический методы. Поэтому целью работы стало изучение взаимного влияния катионов кальция, меди (II) и железа (III) и оценка общей минерализации водных растворов по совместным данным потенциометрического и кондуктометрического методов анализа.

Измерение разности потенциалов в потенциометрическом определении проводили с помощью катионселективных электродов марки «Вольта». По серии индивидуальных растворов в интервале концентраций от 10^{-1} до 10^{-4} моль/дм³, получены градуировочные функции разности потенциалов от отрицательного логарифма концентрации катионов металла. Проведено сравнение заданной концентрации раствора с найденной концентрацией в смеси, содержащей одновременно несколько ионов, и установлено, что погрешность измерений составляет от 1,5 до 10 %, что считается нормальным для потенциометрических измерений. Измерение удельной электрической проводимости в тех же растворах проведено на кондуктометре HI2314 и рассчитаны их молярные электрические проводимости (λ). Зависимости молярной электрической проводимости от концентрации (c) соответствующего электролита описаны уравнением Кольрауша–Онзагера. Установлено, что линейный вид функции сохраняется для растворов двухзарядных катионов до концентраций 0,15 моль/дм³, для растворов трехзарядного катиона – до 0,1 моль/дм³. Аналогичные измерения разности потенциалов и электрической проводимости проведены для трех бинарных растворов и определено, что обе величины аддитивны в изученных растворах. Кондуктометрический и потенциометрический методы применены к растворам, содержащим три типа катионов одновременно. Для тройного раствора получено уравнение $\lambda = 5 \cdot 10^{-5} + 2 \cdot 10^{-5} \sqrt{c}$ справедливое до концентрации 0,13 моль/дм³.

Полученные результаты показали, что для оценки общей минерализации целесообразно использовать потенциометрический метод, поскольку он достаточно селективен и позволяет определять концентрации каждого иона в водном растворе. Однако, порядки суммарных концентраций раствора, определенные потенциометрическим и кондуктометрическим методом совпадают, что позволяет использовать кондуктометрический метод для оценки минерализации водного раствора.

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ МИКРОВОЛНОВОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ В АНАЛИЗЕ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ

Черникова И.И., Потокينا А.А., Ермолаева Т.Н.

Липецкий государственный технический университет

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

Разработаны способы перевода в раствор железорудного сырья (брикетов, агломератов, окатышей, пылей, скрапов и шламов) перед анализом методом атомно-эмиссионной спектрометрии, которые позволяют существенно сократить общую продолжительность анализа, снизить расход реагентов по сравнению с используемыми в настоящее время ГОСТированными методиками.

Обоснованы составы реакционных смесей для полного растворения и алгоритм нагрева пробы в автоклаве, позволяющие эффективно разлагать железорудное сырье для определения Si, P, V, Ti, Cr, Ni, Cu, Fe, Zn методом атомной эмиссионной спектрометрии.

В работе использовали систему микроволнового разложения проб «SpeedWavefour» фирмы «Berghoff» (Германия) с автоклавами DAK 100/4, определение элементов проводили с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой «iCAP 6500 Duo», фирмы «ThermoScientific» (Англия), для контроля параметров процесса применяли персональный компьютер с операционной системой Windows 7 и программным обеспечением iTEVA.

Экспериментальные исследования показали, что полное переведение в раствор железорудного сырья возможно при двухстадийном нагреве автоклава до 145°C. На первой стадии растворение проводили в смеси кислот 0,5 г H₃BO₃ + 10 см³ HCl + HF (1:1) + 2 см³ H₂SO₄ и выдерживании при максимальной температуре в течение 30 мин. На втором этапе реакционную смесь дополняли 5 см³ HNO₃ и нагревали автоклав со скоростью 20 °C/мин и выдерживали при 145°C в течение 15 мин. Выбор аналитических линий элементов, свободных от наложенных линий интерферента, осуществляли с помощью программного обеспечения спектрометра. Определение нормируемых элементов проводили методом градуировочного графика. Значения коэффициентов корреляции градуировочных функций подтверждают линейность градуировки в области нормируемых содержаний элементов.

Проверку правильности определения нормируемых элементов в железорудном сырье после микроволновой пробоподготовки проводили путем анализа ГСО методом АЭС ИСП. Статистическими методами установлено отсутствие значимых систематических погрешностей вследствие исключения потерь летучих компонентов и количественного переведения проб железорудного сырья в раствор. Значения s_r свидетельствуют о высокой прецизионности результатов анализа, сравнимой с методами классической химии.

ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГО-КУЛЬТУРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ *E. COLI* ПРИ ДЕЙСТВИИ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА

Кокорина Л.А.⁽¹⁾, Роммель М.В.⁽²⁾, Курляндская Г.В.⁽³⁾

⁽¹⁾ Иркутский государственный медицинский университет

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

⁽²⁾ Иркутский государственный университет

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

⁽³⁾ Уральский федеральный университет

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

Наночастицы железа активно используются в биотехнологии, но их биологический эффект мало изучен. В данной работе для оценки индуцированных эффектов в качестве тест модели использовали культуру *Escherichia coli* (*E.coli*), выращенную при температуре 37°C на мясопептонном агаре. В опытных вариантах в среду вносили трехвалентный оксид железа в различных предельно допустимых концентрациях (ПДК): 0,1 - 1,0 - 10,0. У выросших в эксперименте колоний оценивали размеры с помощью окуляра-микрометра и описывали морфотип.

В начале эксперимента в контрольном варианте опыта регистрируются крупные колонии от 2000 до 7000 мкм. В варианте с применением 1 и 10 ПДК оксида железа средние размеры колоний отличаются от контроля, но достоверной разницы не выявлено ($p > 0,05$, $n = 30$). При использовании 0,1 ПДК отмечено появление мелких колоний (10 мкм), максимальный размер 6000 мкм, но средний размер, составляющий 1432 мкм, достоверно отличается от контроля ($p < 0,05$).

При оценке минимальных размеров обнаружено, что с 12 до 144 часов эксперимента в контроле самые мелкие колонии составляют 9-25 мкм, в условиях применения 1 и 10 ПДК оксида железа размеры так же мало отличаются от контроля. При использовании 0,1 ПДК обнаружены крупные по сравнению с другими вариантами колонии 1000-8000 мкм.

Максимальные размеры колоний с 12 часов и до конца эксперимента в условиях контрольного варианта составили 170 мкм, при использовании 1 и 10 ПДК до 150 мкм. Оксид железа в 0,1 ПДК привел к формированию наиболее крупных колоний – 20000 мкм.

При оценке культуральных свойств микробной культуры в контрольном варианте были обнаружены крупные округлые колонии с ромашковидным краем, хорошо выраженным центром, округлые колонии с фестончатым краем, округлые выпуклые колонии, а также округлые колонии с множеством отпочковывающихся дочерних образований. В опытных вариантах, кроме вышеуказанных форм, появляются амбовидные вытянутые колонии с мелкими сателлитами по периферии и звездчатые колонии.

На основании вышеизложенного следует, что присутствие оксида железа – это биозначимый фактор, влияющий на морфолого-культуральные свойства бактерий. Наибольшие изменения зарегистрированы в опытном варианте с применением 0,1 ПДК оксида железа.

СПОСОБ ПРОБОПОДГОТОВКИ СЛОЖНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Рудик И.С.

Институт геохимии и аналитической химии РАН
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19

Аналитическое определение платиновых металлов (ПМ) в различных технологических растворах требует постоянного усовершенствования. Не смотря на высокую чувствительность современных методов анализа, прямое определение ПМ в растворах сложного состава затруднено вследствие мешающего влияния сопутствующих неблагородных элементов. Предварительное концентрирование и разделение анализируемых элементов позволяет повысить надежность определения. Предложенный экстракционный способ пробоподготовки сложных растворов ПМ, основанный на использовании водополимерных систем, выгодно отличается от традиционной жидкостной экстракции, так как не подразумевает использование токсичных, летучих и легковоспламеняемых растворителей.

Показана возможность экстракционного разделения Pt(IV) и Pd(II) и их отделения от сопутствующих неблагородных элементов (Cu(II) и Ni(II)) из хлоридного раствора с использованием двухфазных водополимерных систем (ДВС). ДВС были получены на основе полиэтиленгликоля и сульфата аммония. Был подобран состав систем, при котором возможно существование двух фаз, и изучена экстракция Pt, Pd, Cu и Ni в зависимости от времени контакта фаз, pH системы, концентрации соляной кислоты, хлорид-иона и сульфат-иона в системе.

Установлено, что Cu(II) и Ni(II) не извлекаются в фазу полимера в изученных условиях, что позволяет полностью отделить их от благородных металлов на стадии экстракции. Платина(IV) количественно экстрагируются в фазу полимера во всем изученном диапазоне концентраций HCl, Cl⁻ и SO₄²⁻ в ДВС и извлекается из фазы полимера совместно с палладием(II) при использовании водного раствора сульфат-иона (10 – 20%) с pH = 9. Экстракция Pd(II) существенно зависит от содержания в системе хлорид- и сульфат-иона. При содержании в системе более 200 г/л SO₄²⁻ и менее 1 г/л Cl⁻ палладий(II) не извлекается в фазу полимера. Данное наблюдение позволило нам подобрать условия для разделения Pt(IV) и Pd(II) из хлоридного раствора на стадии реэкстракции. Разделение металлов проводили из раствора, моделирующего по соотношению ПМ растворы гидрохлорирования палладиево-платиновых концентратов (Pd : Pt : Cu : Ni = 1 : 0.5 : 0.1 : 0.1). Палладий(II) и платина(IV) были сконцентрированы в фазе полимера, а затем последовательно реэкстрагированы соответствующими водными растворами сульфат-иона. Таким образом, были получены отдельные водные фракции платины и палладия, не содержащие примеси меди и никеля.

Выполненные исследования могут быть предложены в качестве метода пробоподготовки сложных хлоридных растворов для спектрального и электрохимического определения ПМ.

СРАВНЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ЭКСТРАГЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ*Савонина Е.Ю., Катасонова О.Н., Марютина Т.А.*

Институт геохимии и аналитической химии РАН

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19

Для извлечения сераорганических соединений (СОС) из нефти предложено значительное число экстрагентов различной природы: неорганические кислоты, основания, спирты, ацетон, ионные жидкости, фенол, фурфурол, моно- и диэтиламинамины, ацетонитрил, диметилформамид, пиридин, фенол и другие. Эффективность большинства предложенных экстрагентов изучена на примерах модельных растворов СОС в н-гептане, н-октане, а также различных образцов сырых нефтей и их легких фракций. Учитывая различие в сложности матриц используемых образцов, сравнение результатов экстракции для оценки селективности экстрагентов затруднено.

Цель настоящей работы – сравнительная оценка селективности ряда экстрагентов (метанол, N,N-диметилформамид, ацетонитрил, 15% NaOH, ПЭГ4000, ПЭГ200, диэтиленгликоль, моноэтаноламин, диметилацетамид, н-метилпирролидон) для выделения различных групп сераорганических соединений (меркаптаны: тиофенол и додекантиол; тиофены: тиофен и дибензотиофен; сульфиды: диметилсульфид) из их модельных растворов в н-гептане и н-октане.

Экстракцию проводили в статическом режиме на лабораторном встряхивателе. Оценку эффективности одностадийного процесса экстракции для каждого сераорганического соединения проводили по разнице содержания серы в исходном образце и образце после экстракции (рафинате). Содержание серы в исходном образце и рафинате определяли на рентгенофлуоресцентном анализаторе серы Спектроскан S, а также на газовом хроматографе Agilent 7890В с масс-селективным квадрупольным анализатором.

Полученные результаты показывают, что растворитель, используемый для приготовления модельных растворов, имеет принципиальное значение для экстракции додекантиола. Так, степень извлечения данного СОС метанолом, ацетонитрилом и диметилацетамидом из раствора в н-октане выше на 22,5, 39 и 14% соответственно по сравнению со степенями извлечения из растворов в н-гептане.

Полученные результаты подтверждают селективность щелочного и щелочно-спиртового растворов для экстракции меркаптанов. Так 15%-й раствор NaOH позволяет извлечь 100% тиофенола из смеси, а последующая экстракция смесью 50% -го раствора NaOH и этанола (1:2, об) – 100% додекантиола. Показано, что, несмотря на отсутствие селективности к конкретным представителям групп сераорганических соединений, н-метилпирролидон, диметилацетамид и N,N-диметилформамид являются наиболее эффективными экстрагентами для извлечения СОС из модельных растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00904а).

**ЭКСТРАКЦИЯ ВАНАДИЯ (V) В СИСТЕМЕ
«АНТИПИРИН – СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ВОДА»***Салимуллина Э.Р., Аликина Е.Н.*Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Исследование экстракции ванадат-ионов в расслаивающейся системе антипирин (АП) – сульфосалициловая кислота (ССК) – вода показало, что при экстрагировании образуется соединение, окрашенное в сине-фиолетовый цвет. Следует отметить, что сине-фиолетовая окраска образуется только в тройной системе (в присутствии антипирина и сульфосалициловой кислоты одновременно), в то время как в двойных системах ванадий – антипирин и ванадий – сульфосалициловая кислоты образуются комплексы, окрашенные в желтый цвет. Батохромный сдвиг сдвига ($\Delta\lambda$ больше 100 нм) доказывает наличие тройного комплекса. Изучены его оптические характеристики и условия образования.

Образование окрашенного комплексного соединения позволило исследовать экстракцию ванадия спектрофотометрическим методом. Установлено, что с ростом концентрации антипирина и сульфосалициловой кислоты экстракция ванадия увеличивается до некоторого предела. С дальнейшим ростом концентрации как антипирина, так и сульфосалициловой кислоты наблюдается снижение экстракции ванадия. Это связано с высокой растворимостью реагентов в воде: их избыток, взятый для экстракции, оказывается, в конечном счете, после экстракции в водной фазе. Поэтому введение высаливателя – сульфата натрия – незначительно повышает экстракцию ванадия при высоких концентрациях антипирина и сульфосалициловой кислоты. Однако, в любом случае, введение высаливателя оказывается невыгодным.

Установлено, что образующееся тройное комплексное соединение ванадия неустойчиво и при небольшом разбавлении разрушается. Мы предположили, что повышению устойчивости тройного комплекса может способствовать введение в систему 8-оксихинолина, который образует с ванадат-ионами в слабокислой среде окрашенное внутриклеточное соединение [1]. Наличие гиперхромного эффекта и батохромного сдвига в спектрах поглощения в отсутствие и в присутствии 8-оксихинолина доказывает, что он входит в состав комплексного соединения ванадия. Установлено, что при увеличении концентрации 8-оксихинолина повышается эффективность экстракции ванадат-ионов, а также повышается коэффициент молярного поглощения комплекса, то есть повышается чувствительность определения. Кроме этого, в исследуемой экстракционной системе существует возможность извлечения не только ванадия, но и спиртов [1].

1. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / пер. с пол. И.В. Матвеевой, А.А. Немодрука ; под ред. Ю.А. Золотова. М. : Мир, 1971. 501 с.

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ АЛЬДРИНА

Селиверстова И.С., Фарафонова О.В., Ермолаева Т.Н.

Липецкий государственный технический университет

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

В настоящее время полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) положительно зарекомендовали себя в аналитической химии для выделения и концентрирования различных низко- и высокомолекулярных соединений методом твердофазной экстракции. Весьма перспективно их применение в качестве распознающих компонентов в сенсорах различной природы.

Изучены условия синтеза методом преципитации микросфер полимеров с молекулярными отпечатками альдрина - хлорорганического пестицида, отнесенного к стойким органическим загрязнителям, запрещенного к применению в настоящее время, но до сих пор обнаруживаемого в почве.

Синтез микрочастиц ПМО методом преципитации проводился в круглодонной колбе, помещенной в термостатируемую баню и снабженной механической мешалкой. При синтезе ПМО в качестве функционального мономера использовали - метакриловую кислоту (ММА), кросс-мономера - этиленгликольдиметакрилат (EGDMA), инициатора полимеризации - азобисизобутиронитрил (AIBN); порогенным растворителем выступала смесь ацетонитрил : толуол в соотношении 4:1. Синтез ПМО осуществлялся в присутствии молекул «шаблонов», в роли которых использовался алдрин, оставляющий свои «отпечатки» на поверхности микрочастиц полимера. Изучено влияние на размер микрочастиц ПМО, их дисперсность и концентрацию поверхностных отпечатков температуры синтеза и соотношения концентраций темплата, функционального и кросс-мономеров в предполимеризационной смеси. Показано, что присутствие темплата, функционального и кросс-мономеров в соотношении (1:3:2) позволяет получить микрочастицы ПМО с максимальной концентрацией поверхностных отпечатков. Проведение синтеза при 65°C в течение 60 мин и ультразвуковая обработка на заключительном этапе обеспечивает монодисперсные фракции макрочастиц ПМО.

Для формирования распознающего слоя на поверхности электрода пьезокварцевого сенсора на основе микрочастиц ПМО альдрина применялся метод «spin-coating» (получения покрытия при вращении сенсора с постоянной скоростью 600 об/мин. в течение 3 мин). В качестве «закрепителя» частиц ПМО на поверхности электрода сенсора использовался раствор цианоакрилового эфира в тетрагидрофуране. Качество наиболее устойчивого полимерного покрытия оценивали методом пьезокварцевого микровзвешивания. По таким характеристикам, как концентрация молекулярных отпечатков после начального и повторного удаления альдрина, импринтинг-фактору. Аналитический сигнал сенсора на основе ПМО измеряли относительно сенсора с неимпринтированными частицами полимера.

**ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫЙ СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СОДЕРЖАНИЯ НИКЕЛЯ (II) В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ***Серова А.В., Маслаков П.А., Первова И.Г., Маслакова Т.И.*Уральский государственный лесотехнический университет
620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, д. 37

Несмотря на многочисленное количество методик оценки качества воды остается актуальной потребность в простых и экономичных средствах сигнального или полуколичественного химического анализа, сочетающих максимальные экспрессность анализа, простоту применения, наглядность и достоверность результата. В докладе систематизированы сведения о возможности использования оптически прозрачного отвержденного желатинового геля в качестве матрицы-носителя для «закрепления» новых функциональных группировок класса гетарилформазанов на поверхности или в массиве твердофазной матрицы при создании твердофазных реагентных индикаторных систем (ТРИС).

Исследования показали, что оптические характеристики равномерно окрашенной матрицы синтезированных желатиновых твердофазных систем принципиально не отличаются от аналогичных характеристик исходных 1-(4-сульфофенил)- и 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)замещенных бензозолилформазанов в растворе, что свидетельствует о сходстве состояний выбранных реагентов в растворе и желатиновой фазе. Наблюдаемые незначительные смещения длин волн максимального поглощения иммобилизованных реагентов $\Delta\lambda_{\max}$ (до 20-25 нм) зависят от природы гетероцикла и обусловлены межмолекулярными взаимодействиями с желатиновым микроокружением, которые не затрагивают хромофорные системы реагентов.

При контакте ТРИС на основе желатинового геля с ионами Cu(II), Ni(II), (Hg(II), Cd(II), Co(II) и Zn(II) наблюдается заметное батохромное изменение окраски только при взаимодействии с водными растворами ацетатов Cu(II) и Ni(II). На величину визуального эффекта влияет не только характер гетероцикла, но и наличие гидроксигруппы в фенильном фрагменте формазановой цепи. Так, для желатин-иммобилизованных 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)- и 1-(4-сульфофенил)-бензилбензимидазолилсодержащих формазанов изменение окраски матрицы начинается при содержании ионов Ni(II) в анализируемом растворе менее 10^{-4} и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, соответственно, а в то время как для ТРИС на основе бензтиазолилформазанов нижний предел определяемых концентраций – $1 \cdot 10^{-5}$ ÷ $4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Равновесие достигается в течение 10-15 минут контакта анализируемого раствора с ТРИС, причем дальнейшее увеличение времени сорбции не приводит к заметному изменению спектральных характеристик твердофазного реагента. Рабочий диапазон линейности градуировочного графика для твердофазно-фотометрического определения никеля(II) с использованием ТРИС, содержащей 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазан, составляет $0,1 \div 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. Предел обнаружения – 0,006 мкг/дм³.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЛИСТОВОГО ЖЕЛАТИНА КАК МАТРИЦЫ ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ ТЕСТ-СИСТЕМ

Серова А.В., Маслаков П.А., Первова И.Г., Маслакова Т.И.

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

При разработке методик хромогенного тест-анализа водных объектов наибольший интерес представляют твердофазные реагенты, полученные на основе оптически прозрачных полимерных материалов. Среди успешно зарекомендовавших себя подобных матриц-сорбентов особый интерес в качестве оригинальной среды представляет оптически прозрачный отвержденный желатиновый гель (ОЖГ). Наличие в желатиновом геле группировок разной природы способствует не только эффективному «закреплению» новых функциональных группировок на поверхности или в массиве твердофазной матрицы, но и снижает подвижность реагента, способствуя изменению его комплексообразующей способности и повышению селективности.

Сорбционные характеристики ОЖГ изучали методом сорбции из ограниченного объема водных растворов сульфобензилсодержащих бензтиазолил- и бензилбензимидазолилформазанов в статических условиях при 293 К. В отличие от растворимых в воде (до 10^{-2} моль/дм³) бензтиазолилформазанов, при контакте которых с ОЖГ видимое окрашивание подложки происходит через 10 минут, сорбция бензилбензимидазолилпроизводных на ОЖГ осуществлялась из водно-этанольного раствора (80:20), и видимый эффект фиксировался лишь через 40-60 минут. Методом ИК Фурье-спектроскопии доказано, что закрепление новых функциональных группировок на поверхности твердофазной матрицы происходит по ионному механизму за счет сил электростатического взаимодействия.

На величину максимального значения сорбционной емкости ОЖГ по отношению к исследуемым реагентам оказывает влияние и характер гетероцикла, и пространственная структура лигандов. Так, $a_{\text{макс}}$ для 1-(4-сульфобензил)бензтиазолилпроизводного составляет 112 мкмоль/г, что почти в 10 раз больше, чем величина $a_{\text{макс}} = 14,59$ мкмоль/г при иммобилизации его гидроксифенилсодержащего аналога. И в случае бензилбензимидазолилформазанов выявленная зависимость сохраняется: величина $a_{\text{макс}}$ для 1-(4-сульфобензил)формазана (3,45 мкмоль/г) в 5 раз больше, чем для 1-(2-гидрокси-5-сульфобензил)замещенного.

При оценке возможности создания на основе изученных твердофазных реагентных индикаторных систем чувствительных сенсоров по отношению к ионам Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) отмечено, что хромогенные изменения наблюдаются лишь по отношению к ионам Cu(II) и Ni(II), что обеспечивает перспективность их использования для селективного извлечения ионов данных металлов из водных растворов в присутствии других металлов.

ВЛИЯНИЕ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ОКСИДА ЖЕЛЕЗА НА РОСТ *E. COLI*Сорокина А.И.⁽¹⁾, Денисова Т.П.⁽¹⁾, Сафронов А.П.⁽²⁾⁽¹⁾ Иркутский государственный университет

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

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Приоритетное значение в изучении наночастиц имеет вопрос об их взаимодействии с организмом человека и его нормальной микрофлорой. Это и определило цель данного исследования – изучить приспособительные возможности нормальной микрофлоры человека в условиях ее роста и развития в присутствии железосодержащих наночастиц.

В эксперименте использована референтная культура *Escherichia coli*, на которую воздействовали наночастицами оксида железа при его концентрациях 0,003, 0,0003, 0,00003 г/л, исходя из ПДК для этого химического агента. Периодическое культивирование проводилось в течение 144 часов. Для построения кривой роста каждые 24 часа из культуральной жидкости выполняли количественный посев на плотную среду МПА с целью определения концентрации клеток в развивающейся популяции *E.coli*. Параллельно опытному варианту был поставлен контроль, в котором культура *E.coli* развивалась в аналогичных условиях, но без воздействия исследуемого вещества.

Установлено, что динамика роста *E.coli* соответствует ее развитию в нормальных физиологических условиях, о чем свидетельствует контрольный вариант. Микробная культура, внесенная в МПБ, развивается от стадии адаптации до периода ее гибели. Через 21 час от начала культивирования регистрируется максимальный показатель развития культуры, достигающий $\log 9,3$ кл/мл, что определяет завершение экспоненциальной стадии роста. Уровень величины КОЕ в опыте с концентрацией 0,003 г/л, значительно не отличается от контроля. В опытном варианте с концентрацией 0,0003 г/л наночастиц оксида железа зарегистрировано сокращение периода экспоненциального роста, длительность фазы составляет всего 9 часов. В опыте с самой низкой концентрацией - 0,00003 г/л оксида железа - кривая роста имеет диауксический характер. Так на первом подъеме экспоненциального роста величина КОЕ составляет $\log 3,7$ кл/мл, а при втором пике достигает показателя 2,9 кл/мл. Но оба значения экспоненты практически в 3 раза ниже контрольного значения.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать заключение о том, что характер кривой роста и развития *E.coli* при периодическом культивировании зависит от концентрации наночастиц оксида железа: чем меньше концентрация исследуемого агента, тем ниже показатели роста.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОРБЕНТОВ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО ТИПА НА ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЧВЫ*Талыблы И.А., Агаева З.Р., Иманова Н.А., Эфендиева С.Г.*

Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана

1143, г. Баку, пр. Г. Джавида, д. 113

Аморфные силикаты с пористой структурой относятся к нанопористым материалам, в этом аспекте бентонитовые глины относятся к экологически безопасным природным ископаемым и находят широкое применение в разнообразных областях промышленности. В настоящее время мировое потребление их увеличилось примерно в 1,5 раз. Бентонитовые глины довольно часто, (24% от общего объема), применяются в качестве сорбентов, при производстве железорудных окатышей, формовочных смесей, при разведке и эксплуатации нефтяных скважин и т.д.

Электронно-микроскопическим анализом установлена структура наноглины, представляющий собой трехслойный пакет, два слоя природных тетраэдров, оброщенных вершинами друг к другу сторон, покрывающий слой алюмогидроксильных октаэдров. Пакеты в свою очередь группируются в наночастицы. При взаимодействии поверхностно-активных веществ с бентонитовой глиной между этими частицами формируются органофильные слои, снижающие поверхностную энергию на границе фаз, увеличивая при этом расстояние между силикатными слоями и тем самым облегчая проникновение молекул токсичных компонентов в плоскостное пространство глинистой породы. При минерологических и химических анализах ряда бентонитовых пород Азербайджана было установлено, что в некоторых из них (Дашсалахлинское месторождение) содержится около 75-80% монтмориллонита, относящегося к классу природных наночастиц. Коллоидную частицу, отвечающую за размерный эффект, можно отнести к нанокластерам, состоящим из относительно простых молекул, свойства которых находятся в большой зависимости от их размеров. По ней число атомов в нанокластере $> 10^6$, диаметр > 30 нм. Монтмориллонит выполняет как бы роль буфера между органической средой и неорганической силикатной массой. При проведении рентгеноструктурного анализа были установлены изменения в межплоскостных расстояниях слоев в монтмориллоните, что указывало на то, что органическая молекула зашла в межслоевое пространство. При дериватографических исследованиях установлено, что в интервале температур 200-400°C поверхностно-активное вещество не размазлось на поверхности слоистых пакетов, а именно вошло в межслоевое пространство. Таким образом в основу использования экологически выгодных природных материалов, в качестве сорбентов, можно вложить принцип физико-химического, минерологического и кристаллического строения алюмосиликатов, отвечающего за их сорбционные свойства.

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕГРАЛЬНОЙ
АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ**

Тарасов А.В., Брайнина Х.З.

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

Развитие представлений об окислительном стрессе и его роли в патогенезе более 200 заболеваний человека привело к разработке методов его мониторинга, пониманию того, что одним из оценочных критериев окислительного стресса является антиоксидантная/оксидантная активность (АОА/ОА). АОА/ОА рассматривается как один из видов биологической активности и характеризуется интегральным содержанием антиоксидантов/оксидантов в пробе. В настоящее время особенно важное значение приобретают сенсоры и сенсорные системы, которые позволяют оценивать АОА в форматах анализа *in vivo*, *on-site* и *in situ*.

Разработка планарного твердотельного электрода сравнения на основе хлорида и феррицианида серебра [1] положила начало потенциометрическим сенсорным системам, предназначенным для определения интегральной АОА. Предложены две сенсорные системы, в которых использован разработанный электрод сравнения, отличающиеся природой индикаторного электрода. В первом случае индикаторным электродом служит платиновый screen-printed электрод [1,2], во втором – модифицированный наночастицами золота углеродный screen-printed электрод [3]. Предложенные сенсорные системы использованы для определения интегральной АОА фруктовых соков и биологических жидкостей (с пробоподготовкой), кожи (неинвазивно), срезов фруктов и овощей (без пробоподготовки, *on-site* и *in situ*). Полученные результаты имеют хорошие аналитические характеристики. Основные результаты исследований представлены в работах [1–3].

1. Brainina Kh.Z., Tarasov A.V., Vidrevich M.B. Silver chloride/ferricyanide-based quasi-reference electrode for potentiometric sensing applications // *Chemosensors*. 2020. V. 8, I. 1. P. 15.

2. Brainina Kh., Tarasov A., Khamzina E. et al. Contact hybrid potentiometric method for on-site and in situ estimation of the antioxidant activity of fruits and vegetables // *Food Chem*. 2020. V. 309. P. 125703.

3. Brainina Kh., Tarasov A., Khamzina E. et al. Disposable potentiometric sensory system for skin antioxidant activity evaluation // *Sensors*. 2019. V. 19, I. 11. P. 2586.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00215).

ПЛАНАРНЫЙ ТВЕРДОТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД СРАВНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА/ФЕРРИЦИАНИДА СЕРЕБРА

Хамзина Е.И., Тарасов А.В.

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

Потенциометрический метод с использованием окислительно-восстановительной пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ в качестве медиаторной системы был предложен для оценки антиоксидантной/оксидантной активности (АОА/ОА) растворов и продуктов, переведенных в жидкое состояние, в 2002 году. Было показано, что результаты оценки АОА различных объектов, полученные потенциометрическим методом, коррелируют с результатами, полученными методами спектрофотометрии (ABTS, DPPH) и хемилюминесценции. Применение в анализе обычного (со стеклянным резервуаром, содержащим эталонный электролит) хлоридсеребряного электрода сравнения препятствовало разработке одно-разовых потенциометрических сенсорных систем, предназначенных для оценки АОА/ОА, и затрудняло распространение метода в условиях клинико-диагностических лабораторий.

Разработка твердотельного электрода сравнения планарной конструкции заключалась в формировании смешанного осадка, состоящего преимущественно из хлорида (AgCl) и феррицианида ($\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) серебра, на поверхности серебряного screen-printed электрода (AgSPЭ) в различных условиях: разомкнутая цепь, потенциостатический и потенциодинамический режимы. Оценка стабильности полученных таким образом модифицированных AgSPЭ -ов осуществляли потенциометрическим методом с регистрацией пяти экспериментально определяемых параметров. С целью получения наиболее точных и достоверных аналитических характеристик в анализе была применена измерительная схема, позволяющая регистрировать потенциалы двух индикаторных электродов (модифицированных AgSPЭ -ов) относительно одного электрода сравнения (коммерческого хлоридсеребряного электрода). Оптимальным набором параметров, соответствующим наилучшей стабильности электрода в содержащем $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ растворе, обладал AgSPЭ , модифицированный в потенциостатическом режиме при 0.325 В (относительно $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$, 3.5 М). Полученный таким образом новый электрод сравнения характеризовался методами сканирующей электронной микроскопии и циклической вольтамперометрии, а также был использован в составе потенциометрической сенсорной системы в оценке АОА фруктовых соков и биологических жидкостей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00215.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ СФЕР ДЛЯ ОЦЕНКИ ЖЁСТКОСТИ ВОДЫ

Харланова А.Г., Кучменко Т.А.

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

Человек – единая живая система, где все процессы взаимосвязаны. Для нормального функционирования организма необходимо выпивать более 1,5 литров воды в день. Употребление её с завышенными показателями жёсткости может привести к различным заболеваниям желудочно-кишечного тракта, способствовать развитию мочекаменной болезни и другим отклонениям в здоровье, поэтому важен контроль её качества. Существующие методы, применяемые в домашних условиях, по которым человек судит о возможности использования воды в личных целях, недостоверны и не дают точных результатов. Необходима разработка простой и доступной для применения в любых условиях тест-системы.

Цель работы: разработка способа установления общей жёсткости воды с применением полимерных сфер из акриламида в домашних условиях.

В ходе исследования изучены и оценены возможности сшитого полиакриламида марки «Агрикола» для применения в качестве бытовой тест-системы. При погружении сфер в воду с разным минеральным составом, кроме изменения диаметра, происходит изменение светопропускания (помутнение). Установлено, что на данный отклик системы влияет общая жёсткость воды.

После погружения гранул в воду на определённое время и извлечения их из неё, с помощью линейки/штангенциркуля фиксировался диаметр и визуально оценивалось помутнение сфер с применением чёрного фона. Отдельное и совместное содержание в воде тяжёлых металлов, органических примесей, поверхностно активных веществ может оказывать воздействие на скорость набухания полимеров и их диаметр. Установлено, что после 5 часов нахождения сшитого полиакриламида в объектах исследования, отклик системы – помутнение сигнализирует о завышенных показателях жёсткости. После 10 часов отклик характерен для вод с общей жёсткостью соответствующей норме СанПиН 2.1.4.1074-01 ($J_0 \leq 7,0$ мг-экв./л). Завышенные показания суммарного содержания в питьевой воде ионов магния и кальция характерны для вод нецентрализованной системы водоснабжения (колодцев, скважин, некоторых родников).

Слепое исследование на пробах воды с регистрацией сигналов через 5 и 10 часов после погружения сфер в объекты исследования подтверждает возможность применения сшитых акриламидных полимеров в качестве тест-системы с визуальным фиксированием аналитического сигнала.

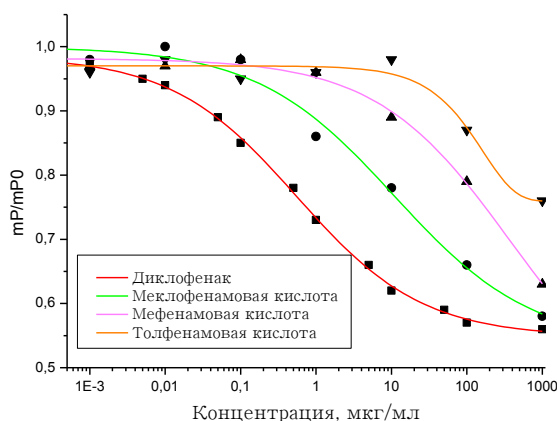
Полимерные сферы могут применяться для оценки эффективности работы домашних очистительных фильтров. Эксперимент на водном объекте показал, что сферы до фильтра – мутнеют, а после – остаются прозрачными и меняется их диаметр. Правильность интерпретации данных и шкалы жёсткости для полимерных сфер контролировали комплексонометрией.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИКЛОФЕНАКА В ВОДЕ И МОЛОКЕ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ИММУНОАНАЛИЗА*Чудин А.А., Еремин С.А.*Московский государственный университет
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1

В настоящее время лекарственное загрязнение воды и продуктов питания является проблемой планетарного масштаба. При этом даже незначительные количества токсикантов могут оказывать вредное воздействие на организм человека. В связи с этим возникает потребность в быстрых, селективных и недорогих методах анализа, позволяющих детектировать опасные вещества при очень низких концентрациях.

Диклофенак – широко применяемый нестероидный противовоспалительный препарат. Вместе с тем его использование в сельском хозяйстве наносит вред различным видам птиц. Также диклофенак оказывает пагубное влияние на пресноводные виды рыб. Кроме того, диклофенак активно применяется в ветеринарии, и, как следствие, может загрязнять получаемое молоко.

Нами была разработана и оптимизирована методика определения диклофенака в воде и молоке методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа. Было показано, что методика обладает высокой специфичностью, а также характеризуется низким пределом обнаружения – 0,005 мкг/мл. Полученный градуировочный график, а также зависимости для кросс-реагентов представлены ниже (см. рисунок).



Градуировочный график ПФИА для диклофенака

Таким образом, разработанная методика позволяет контролировать содержание диклофенака в воде и молоке, что, несомненно, имеет высокую практическую значимость.

**ЗНАЧИМОСТЬ КРУТИЗНЫ ЭЛЕКТРОДНОЙ ФУНКЦИИ
ПРИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ
ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ АММОНИЯ
В ВОДЕ МЕТОДОМ ДОБАВОК**

Шатунов В.М.

Вятский государственный университет
610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

Существенной проблемой мониторинга поверхностных вод, является выбор метода и методики определения аммония в концентрациях, превышающих 2 г/дм^3 . На базе университета была разработана методика определения высоких концентрации ионов аммония с помощью метода добавок. Суть метода заключается в предварительном разведении исследуемой пробы и последующей добавки ее к раствору с известной концентрацией с фиксацией изменения электродного потенциала. Одной из трудностей данной методики является определение крутизны электродной функции (далее – КЭФ) электрода. Поэтому, необходимо оценить ее значимость на результат конечного определения.

В ходе эксперимента были использованы два электрода марки ЭЛИС-121NH₄ с допустимой КЭФ при 20°C равной $54 \pm 6 \text{ мВ/рNH}_4$. Исследования проводились с использованием 4 растворов с концентрациями в диапазоне исследований методики. Результаты оценки значимости КЭФ на результат определения представлены в таблице.

Оценка КЭФ на результат определения аммония

Заданная $C(\text{NH}_4^+) \text{ г/дм}^3$	Электрод №1		Электрод №2	
	КЭФ, мВ/рNH_4	$C(\text{NH}_4^+), \text{ г/дм}^3$	КЭФ, мВ/рNH_4	$C(\text{NH}_4^+) \text{ г/дм}^3$
$3,980 \pm 0,027$	58	$4,2 \pm 1,1$	63	$3,5 \pm 0,9$
$4,975 \pm 0,029$	57	$5,1 \pm 1,3$	62	$4,1 \pm 1,1$
$7,96 \pm 0,05$	58	$8,1 \pm 2,1$	62	$6,2 \pm 1,6$
$5,999 \pm 0,037$	58	$6,1 \pm 1,6$	61	$5,0 \pm 1,3$

В целом, значение КЭФ во время серии эксперимента для каждого электрода оставались стабильными и колебались на величину, равную ± 1 . Однако, значение КЭФ для второго электрода превышает значение, установленное заводом изготовителем для данной марки электрода. Что говорит о неисправности электрода. Это, в свою очередь, сильно оказало влияние на результат определения, занижая его в среднем на 1 г/дм^3 . Тогда как электрод №1 давал результаты определения близкие к заданному значению, ввиду того, что его значение КЭФ было в пределах, установленных изготовителем.

Из всего этого следует вывод, что при использовании разработанной методики целесообразно определять КЭФ не перед каждым измерением, а перед серией определений и обращать внимание, на ее значение.

**ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ УЛАВЛИВАНИЯ
ЛЕТУЧИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ
ПРИ ПРОБОПОДГОТОВКЕ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПРОБ ПОЧВ**

Шумаков Я.И., Мусина Н.С., Марютина Т.А.

Институт геохимии и аналитической химии РАН

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19

Организация мониторинга состояния почв в районах промышленных производств, нефтедобычи и нефтепереработки является актуальной задачей, особенно с учетом увеличения техногенного воздействия на окружающую среду в связи с утечками и авариями нефти и нефтепродуктов. Существующие стандартные методики определения концентрации содержания нефти и нефтепродуктов в почвах с применением ИК-спектromетрии (ПНД Ф 16.1:2.2.22-98) и флуориметрии (ПНД Ф 16.1:2.21-98), не позволяет однозначно судить о концентрации углеводородов в анализируемых образцах, поскольку на стадии пробоподготовки образец высушивается, что приводит к потерям (испарению) большей части легких углеводородных компонентов.

Авторами предложен новый способ пробоподготовки почв, загрязненных нефтепродуктами, позволяющий определить сумму углеводородов в загрязненном образце, в том числе легкие углеводородные компоненты (бензин, лигроин, а также индивидуальные компоненты, входящие в состав нефтепродуктов), которые обычно теряются при высушивании образца согласно стандартным методикам.

Показана принципиальная возможность концентрирования летучих фракций (бензиновой и дизельной фракции), а также индивидуальных компонентов, входящих в состав нефтепродуктов (бензол, стирол, о-ксилол, этилбензол, изобутанол, бутанол-2, хлорбензол и т.п.) на стадии пробоподготовки с использованием различных сорбентов. Изучено влияние различных растворителей (хлороформ, н-гексан, четыреххлористый углерод, толуол) на эффективность извлечения удержанных на сорбенте легких углеводородов. Подобраны оптимальные параметры проведения процесса извлечения легких фракций из почв и концентрирования их на сорбенте.

Предложенный способ ляжет в основу разработки оригинального метода контроля и количественного определения концентрации нефтепродуктов в загрязненных почвах.

**СЕКЦИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ
И СТРУКТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

**(MAGNETO)THERMOPOWER AND THERMAL CONDUCTIVITY
IN OXIDES AND SULFIDES***Maignan A.^(1,2), Daou R.⁽¹⁾, Guilmeau E.⁽¹⁾, Lebedev O.⁽¹⁾, Hébert S.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Laboratoire CRISMAT

UMR 6508 CNRS/ENSICAEN/UNICAEN/NORMANDIE UNIVERSITE

6 bd du Maréchal Juin, 14050 CAEN Cedex 4, France

⁽²⁾ Ural Federal University

620002, Ekaterinburg, Mira st., 19

According to their low toxicity and robustness against oxidizing conditions, thermoelectric ceramics of transition metal oxides or sulfides have been studied by many research teams over the world. The p-type oxides such as layered cobaltites [1, 2], perovskite and hollandite ruthenates [3-5], exhibit a spin driven contribution to the thermopower which can be revealed by magnetothermopower (MTEP) measurements. We have more recently shown for the first time that MTEP effect also exists in magnetic sulfides such as the CuCrTiS_4 spinel SPS densified ceramic [6]. These results allowed to generalize the effect of magnetism on the Seebeck coefficient (S).

This is in marked contrast with the control of the thermopower by tuning the charge carrier concentration in n-type oxides as $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}$ [7] and sulfides as Fe_xTiS_2 [8]. For the latter, the chemical substitution or intercalation are efficient to reduce the lattice part of the thermal conductivity (K_l) as well as to optimize the power factor (S^2/ρ , where ρ is the electrical resistivity). In that respect, the pyrites family is an interesting system as in this simple cubic structure, K_l can be drastically reduced by doping such as the Cu effect in NiS_2 [9].

Through several examples, different routes to improve the thermoelectric properties of oxides and sulfides ceramics will be proposed.

1. Wang et al. // Nature. 2003. V. 423. P. 425.
2. Limelette P. et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 0046601.
3. Klein Y. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 052412.
4. Hébert S. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 045106.
5. Pawula F. et al. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 86.
6. Berthebaud D. et al. // J. Appl. Phys. 2018. V. 124. P. 063905.
7. Labégorre J.B. et al. // Applied Materials and Interfaces. 2018. V. 10. P. 6415.
8. Pawula F. et al. // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. P. 085422.
9. Maignan A. et al. // Phys. Rev. Materials. 2019. V. 3. P. 115401.

Acknowledgments and grants: Antoine Maignan acknowledges the grant from the Ministry of Science and Higher Education of Russian Federation (Agreement № 075-15-2019-1924).

**ПОВЕДЕНИЕ ЗОЛОТА ПРИ НАГРЕВЕ И ПЛАВЛЕНИИ
МЕДНОГО СУЛЬФИДНОГО МАТЕРИАЛА***Амдур А.М.⁽¹⁾, Федоров С.А.⁽²⁾*⁽¹⁾ Уральский государственный горный университет

620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30

⁽²⁾ Институт металлургии УрО РАН

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

В сульфидных труднообогатимых рудах и техногенных образованиях золото представлено преимущественно микродисперсными частицами. В работе получены новые экспериментальные результаты по форме нахождения золота и его соединений в продуктах плавления медного сульфидного материала. Плавление проб осуществляли в печи сопротивления в корундовых тиглях при температуре 1300 °С. Перед экспериментом было проведено термодинамическое моделирование с помощью программы HSC Chemistry с целью прогнозирования изменения фазового состава. Установлено, что Au, начиная с 800 °С, переходит в интерметаллид AuCu. Возможно появление AuCu₃ при температуре, большей 1000 °С. При плавлении весь материал разделился на две составляющие: штейн и шлак. Изучение аншлифов с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Vega 3 показало, что частицы золота сконцентрированы по трещинам сульфидных минералов. Оно содержит примеси меди (до 15,8 масс.%), серебра (до 6,1 масс.%), сурьмы (до 5,5 масс.%). Среднее содержание Au в частицах 81,0 масс.%. Средний размер частиц - 10,0 мкм. Во многих частицах наблюдается стабильное содержание меди (12,0 масс.%), что близко по составу к интерметаллиду Au₃Cu. В шлаке золото находится в сульфидных корольках. Они выносятся в шлак, вероятно, в процессе флотации, так как корольки присоединены к газовым пузырькам. Средний размер частиц золота в корольках 7,0 мкм. Частицы золота в шлаке имеют более высокое содержание золота (89,0 масс.%), чем в штейне. По данным химического анализа установлено перераспределение золота по продуктам плавления: основная часть золота находится в штейне, в шлак уходит до 14,0 масс.% золота. В результате флотации в шлак выносятся золото-содержащие корольки, что приводит к потерям, как благородных, так и цветных металлов при плавке сульфидных концентратов на штейн.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 18-29-24081\19 и № 19-38-90080\19.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, КИСЛОРОДНАЯ
НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА ОКСИДА**

*Ахмадеев А.Р.^(1,2), Еремин В.А.^(1,2), Иванов И.Л.⁽¹⁾, Ходимчук А.В.^(1,2),
Волошин Б.В.^(3,4), Ананьев М.В.⁽²⁾*

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽³⁾ Новосибирский государственный университет
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

⁽⁴⁾ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

Сложный оксид состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, обладая высокими значениями кислородной проницаемости и электронной проводимости, известен как один из наиболее перспективных катодных материалов в твердооксидных топливных элементах. В литературе имеются сведения о недостаточной устойчивости $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в условиях работы твердооксидных топливных элементов. С целью стабилизации кубической структуры в подрешетку кобальта и железа оксида $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ был введен тантал в результате чего исследования проводились на оксиде состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.725}\text{Fe}_{0.125}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$. Существенную роль при выборе условий работы электродов топливного элемента играет информация о кинетике взаимодействия кислорода газовой фазы с материалом электрода. Известно, что процесс обмена кислорода газовой фазы с оксидами является многоступенчатым, а его скоростьюопределяющая стадия, в зависимости от объекта исследования и условий эксперимента, может быть различной (например, диссоциативная адсорбция, инкорпорирование кислорода и т.д.).

Методом квазиравновесного выделения кислорода была получена зависимость кислородной нестехиометрии образца $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.725}\text{Fe}_{0.125}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ от давления кислорода при разных температурах. С помощью высокотемпературного рентгеноструктурного анализа были получены зависимости параметра элементарной ячейки $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.725}\text{Fe}_{0.125}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ от давления кислорода. Методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы исследовали кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы с исследуемым оксидом.

В работе обсуждается влияние кислородной нестехиометрии и структуры на кинетику межфазного обмена и диффузию кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации 2019–2020 № МК-1291.2019.3 с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» и УНУ «Изотопный обмен» ИВТЭ УрО РАН.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОКЛАСТЕРНОГО ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТА $\{Mo_7Fe_{30}\}$ С ДОКСОРУБИЦИНОМ И АЛЬБУМИНОМ

Белозерова К.А., Гагарин И.Д., Тонкушина М.О., Остроушко А.А.

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

Нанокластерный полиоксометаллат состава:

$[Mo_7Fe_{30}O_{252}(CH_3COO)_{12}\{Mo_2O_7(H_2O)\}_2\{H_2Mo_2O_8(H_2O)\}(H_2O)_{91}] \cdot 150H_2O$, принятое в литературе обозначение Mo_7Fe_{30} , привлекает внимание ученых высоко-симметричной сферической структурой и гигантским размером молекулы 2,5 нм. Благодаря комплексу проявляемых физико-химических и биологических свойств нанокластер является перспективным в качестве основы для системы адресной доставки лекарств в организме. В данной работе было проведено исследование комплексообразования нанокластера с широко применяемым в клинической практике лечения раковых заболеваний препаратом – доксорубицином и одним из основных транспортных белков крови – альбумином.

Спектрофотометрическое изучение комплексообразования нанокластера с доксорубицином и альбумином методом молярных отношений показало соотношение компонентов в комплексе: доксорубицин/ Mo_7Fe_{30} 12,5; альбумин/ Mo_7Fe_{30} 0,6.

В качестве среды, позволяющей моделировать процесс деструкции нанокластера в крови были выбраны фосфатный буфер pH 7,4 и сыворотка крови крупного рогатого скота, разбавленная дистиллированной водой в 16 раз для обеспечения оптической плотности, измеримой на спектрофотометре.

Деструкция чистого нанокластера и в составе комплекса в выбранных средах описывалась уравнением реакции первого порядка. Полученные константы скорости процесса разложения нанокластера представлены в таблице:

Состав раствора	Константы скорости, $ч^{-1}$	
Mo_7Fe_{30} в буферном растворе	$K_1=7,8$	$K_2=0,17$
Mo_7Fe_{30} -альбумин в буферном растворе	$K=0,16$	
Mo_7Fe_{30} в сыворотке крови	$K_1=0,27$	$K_2=0,09$
Mo_7Fe_{30} -альбумин в сыворотке крови	$K=0,07$	

Анализ полученных констант скорости разложения нанокластера в различных средах показал, что альбумин оказывает стабилизирующее действие на Mo_7Fe_{30} . Интересно, что скорость деструкции Mo_7Fe_{30} в буфере выше, чем в сыворотке как в чистом виде, так и в составе комплекса, что может быть связано с присутствием в сыворотке дополнительного количества альбумина, а также других белков, способных к взаимодействию с нанокластером.

Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ, проект FEUZ-2020-0052.

СИНТЕЗ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ПОЛНОСТЬЮ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПЕРВИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

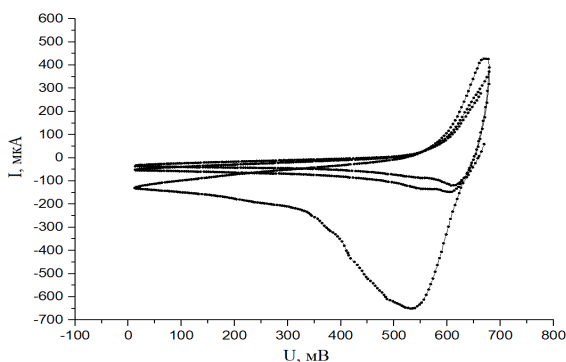
Ватлин Д.А., Бушкова О.В.

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

Твердотельные химические источники тока (ХИТ) являются перспективным направлением развития электрохимических ячеек, так как обладают рядом преимуществ перед ХИТ на основе жидких компонентов. Тем не менее, твердофазные электролиты и катодные материалы также обладают рядом недостатков, среди которых недостаточная устойчивость, небольшие значения ионной и электронной проводимости. Поэтому поиск и изучение новых катодных материалов твердотельных ХИТ остаются актуальной задачей.

В настоящей работе синтезировано соединение $Zn_2P_2O_7$. Получены две модификации – орторомбическая и моноклинная. Данные фазы использованы в качестве катодного материала при изготовлении первичных электрохимических ячеек.

Изучены свойства полученных ХИТ. Измерено значение напряжения разомкнутой цепи (НРЦ), составившее для ячеек на основе обеих модификаций 650–660 мВ. Сняты циклические вольтамперограммы (ЦВА) и разрядные кривые ячеек. Пример ЦВА для ячейки с катодным материалом на основе моноклинного $Zn_2P_2O_7$ приведён на рисунке.



Циклическая вольтамперограмма твердотельного ХИТ с катодом из $Zn_2P_2O_7$
(моноклинная модификация)

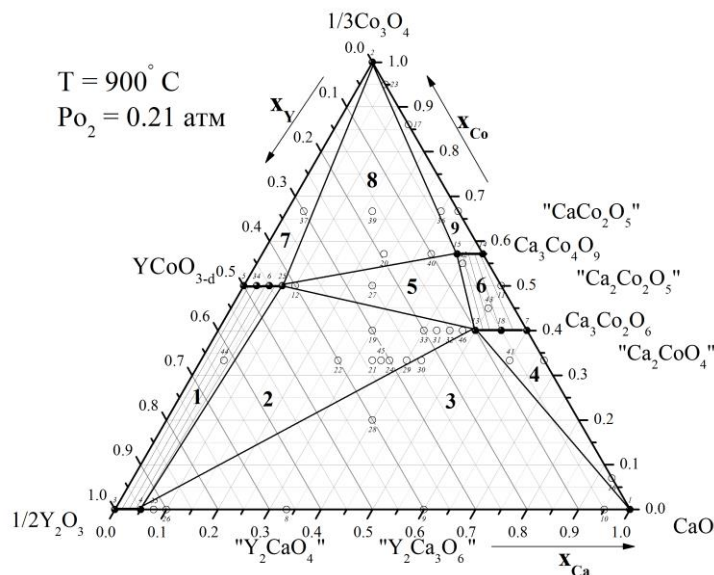
СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ В СИСТЕМЕ Y – Ca – Co – O ПРИ 900 °C

Визнер А.С., Брюзгина А.В., Урусова А.С., Черепанов В.А.

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

Объектами исследования в данной работе являются сложные оксиды, образующиеся в системе Y – Ca – Co – O при 900 °C. Все полученные образцы были получены при помощи цитрат-нитратной технологии.

На данный момент исследования синтезировано 42 точки, из которых методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Shimadzu XRD -7000 в Cu K α -излучении, 10 точек были определены как однофазные. Исходя из данных рентгенофазового анализа образцов установлено, что в изучаемой системе на данный момент образуется четыре ряда твёрдых растворов: твёрдые растворы на основе оксида иттрия Y₂₋₂Ca₂O₃, на основе кобальтита иттрия Y_{1-x}Ca_xCoO_{3- δ} и на основе кобальтитов кальция Ca_{3-n}Y_nCo₂O₆ и Ca_{3-k}Y_kCo₄O₉. Из данных РФА в настоящее время были построены первичный изобарно-изотермический разрез фазовой диаграммы Y – Ca – Co – O при 900 °C и разделен на 9 областей (см. рисунок).



Первичный разрез фазовой диаграммы Y-Ca-Co-O при 900°C

Для однофазных образцов на основе кобальтита иттрия состава Y_{1-x}Ca_xCoO_{3- δ} были рассчитаны КТР в интервале температур 25–900 °C на воздухе, определены значения кислородного индекса и степени окисления кобальта в образцах с использованием дихроматометрического титрования.

**ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СИЛИЦЕНА,
ЛЕГИРОВАННОГО ФОСФОРОМ***Воробьёв А.С.⁽¹⁾, Галашев А.Е.^(1,2)*⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20⁽²⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Цель настоящей работы – методом теории функционала плотности исследовать электронные свойства силицена на углеродной подложке после нейтронного легирования, приводящего к превращению от 6.25 до 25 % атомов кремния в атомы фосфора. Расчеты выполнены в программном пакете Siesta.

Объектами исследования были одно- и двухслойный силицен. Однослойный силицен был представлен сверхячейкой 2×2 (восемью атомами кремния, находящимися в двух xy плоскостях), а двухслойный – двумя такими сверхячейками, размещенными одна над другой. Расчёты выполнялись как для свободностоящего силицена, так и для силицена на углеродной подложке. Толщина углеродной подложки подбиралась с помощью проведения дополнительного компьютерного моделирования, в котором исследовались подложки, имеющие от одного до четырёх графитовых слоёв.

Системы были подвергнуты геометрической оптимизации с использованием обобщённого градиентного приближения в форме PBE. Динамическую релаксацию атомов проводили до тех пор, пока изменение полной энергии системы не становилось меньше 0.001 эВ. Энергию обрезания базиса плоских волн принимали равной 200 Ry. Зона Бриллюэна задавалась методом Монхорста-Пака с использованием $10 \times 10 \times 1$ k-точек.

Полученные результаты показывают, что при содержании ~6 % фосфора в свободностоящем модифицированном листе силицена происходит металлизация системы вследствие взаимодействия 3p электронов кремния с 3p электронами фосфора. Последовательное повышение содержания фосфора в силицене вызывает постепенное увеличение расстояния между подрешетками силицена. В листах двухслойного силицена длина связи Si-Si на 3 % больше, чем соответствующая характеристика однослойного силицена. Удлинение связи коррелирует с увеличением расстояния между подрешетками силицена. Связи Si-P имели длину на 1-2 % меньшую, чем Si-Si связи. Это не приводило к существенной перестройке кристаллической структуры силицена.

В результате р-р гибридизации система «силицен-углеродная подложка» в большинстве случаев приобретала проводниковые свойства. Однако, когда в двухслойном силицене происходило замещение двух определенным образом расположенных атомов Si на атомы P, можно было наблюдать переход проводник-полупроводник.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № П16-13-00061).

**ТЕРМИЧЕСКИ И ОПТИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННАЯ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$** *Калинкин М.О.⁽¹⁾, Абашев Р.М.^(2,3), Сюрдо А.И.^(2,3), Келлерман Д.Г.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

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

⁽²⁾ Институт физики металлов УрО РАН

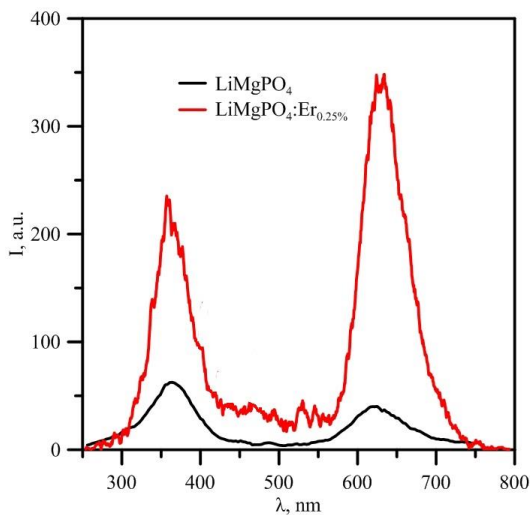
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 18

⁽³⁾ Уральский федеральный университет

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

Литий-магниевый фосфат LiMgPO_4 относится к классу оливинов и благодаря прозрачности в широком диапазоне длин волн, химической и термической стабильности является перспективной матрицей для создания материалов для оптической дозиметрии. С недавнего времени LiMgPO_4 , допированный редкоземельными элементами, рассматривается в качестве аналога серийно выпускаемому дозиметрическому материалу TLD-500.

В работе впервые рассмотрен литий-магниевый фосфат допированный трехвалентным ионом эрбия. Исследуемые образцы были синтезированы классическим твердофазным способом. Для $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$ впервые изучены оптические свойства (фотолюминесценция, термолюминесценция, рентгенолюминесценция, UV-VIS спектроскопия).



Спектры РЛ чистого
и допированного LiMgPO_4

люминесценции, и установлено, что $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$ проявляет активность и при низких дозах облучения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-08-00093 А.

Методами рентгенолюминесценции (см. рисунок) и термолюминесценции найден новый механизм термически стимулированной люминесценции, при котором эрбий в данной матрице не активен, а выступает в роли сенситизатора и увеличивает интенсивность эмиссионных полос матрицы.

В работе продемонстрировано, что дозиметрические характеристики (ОСЛ, ТСЛ) литий-магниевого фосфата, допированного эрбием сопоставимы, а в некоторых случаях и превосходят характеристики для серийно выпускаемого дозиметрического материала TLD-500. Изучены дозовые зависимости интенсивности термо-

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛА $\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{TiSe}_2$ *Постников М.С.^(1,2), Шкварин А.С.⁽¹⁾, Меренцов А.И.^(1,2),**Титов А.А.⁽¹⁾, Шкварина Е.Г.⁽¹⁾, Титов А.Н.^(1,2)*⁽¹⁾ Институт физики металлов УрО РАН,
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 18⁽²⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

TiSe_2 является членом семейства дихалькогенидов слоистых переходных металлов, структура которого состоит из чередующихся слоев X-T-X (Т - переходный металл, X - халькоген), разделенных так называемой щелью Ван-дер-Ваальса. Разнообразные объекты, включая атомы 3d-переходного металла, могут быть вставлены (интеркалированы) в эту щель. Это позволяет изменять свойства исходного материала в зависимости от концентрации интеркалированного металла.

Термодинамически интеркалатные соединения на основе дихалькогенидов переходных металлов IV группы являются твёрдыми растворами. Это означает, что их область устойчивости на плоскости температура-концентрация интеркаланта ограничена. При выходе за пределы области устойчивости происходит распад однородного состояния. Важным технологическим преимуществом интеркалатных соединений является то обстоятельство, что продукты распада оказываются заключены в межслоевом пространстве решётки-хозяина.

Исходные фазы $\text{Ni}_{0,25}\text{TiSe}_2$ и $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$ были приготовлены термическим внедрением металлов в заранее синтезированный TiSe_2 . Аттестацию полученных материалов производили рентгенографически. Для выращивания монокристалла приготавливали эквимольную смесь порошков $\text{Ni}_{0,25}\text{TiSe}_2$ и $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$. В качестве газа-носителя использовали металлический йод и небольшой, примерно 1 % ат. избыток селена. Выращивание производили в эвакуированной до 10^{-5} торр. кварцевой ампуле. Смесь $\text{Ni}_{0,25}\text{TiSe}_2$ и $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$ помещали на горячий конец ампулы при температуре 950 °С. Кристаллы росли на холодном конце в области с температурой 600 – 700 °С.

Поверхность кристалла изучалась на сканирующем электронном микроскопе. Она покрыта гексагональными включениями, ориентированными одинаковым образом из-за когерентной связи с основным кристаллом

Атомно силовая микроскопия поверхности кристаллов позволила уточнить профиль кристаллов выделений. Однако, наряду с гексагональными включениями здесь наблюдаются также стержневидные образования, лежащие на поверхности основного кристалла. Стержни демонстрируют когерентную связь с решёткой M_xTiSe_2 . Изображение в фазовом контрасте показывает, что это фаза, отличная от фазы подложки.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 18-32-20141 и в рамках Государственного задания «Спин», Г.р. № АААА-А18-118020290104-2.

**ФОРМИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПАКТОВ
НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ**

*Русакова Д.С.⁽¹⁾, Калинина Е.Г.^(1,2), Демина Т.М.⁽²⁾,
Демидова К.И.⁽²⁾, Сафронов А.П.^(1,2)*

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

⁽²⁾ Институт электрофизики УрО РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106

Керамика на основе оксида алюминия обладает уникальными свойствами, среди которых можно выделить химическую устойчивость, огнеупорность, высокую прочность и коррозионную стойкость, что обуславливает её применение в различных областях материаловедения. Керамические объемные материалы получают в основном изостатическим и магнитно-импульсным прессованием и методами керамических технологий (шликерное литье). Среди коллоидных методов формирования пленочных структур и объемных керамических материалов привлекательно выглядит метод электрофоретического осаждения (ЭФО), который является простым в исполнении, не требующим дорогостоящего оборудования и обладает индеферентностью к форме покрываемой поверхности.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности формирования методом ЭФО керамических компактов на основе оксида алюминия. Нанопорошки Al_2O_3 двух разных партий были получены методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) с удельной поверхностью порядка $40 \text{ м}^2/\text{г}$ (метод БЭТ). Частицы порошков Al_2O_3 имели сферическую форму. По данным РФА порошковый материал содержал смесь низкотемпературных форм оксида алюминия (кубическая $\gamma-Al_2O_3$ и тетрагональная $\delta-Al_2O_3$) в различном весовом соотношении. Методами ультразвуковой обработки (УЗО) с последующим центрифугированием были приготовлены устойчивые суспензии на основе нанопорошков Al_2O_3 в изопропиловом спирте без введения дисперсантов и зарядовых агентов. Электроакустическим методом в суспензиях был исследован ζ -потенциал, который имел высокие положительные значения (от +35 до +45 мВ), благоприятные проведению ЭФО. Исследована кинетика изменения эффективного гидродинамического диаметра агрегатов (d_{eff}) от времени УЗО и показано его уменьшение после 25 мин с 266 до 235 нм. Однако результаты фракционного состава показали, что после 125 мин УЗО доля фракции мелких агрегатов увеличилась с 25 до 59 %. Исследованы особенности кинетики процесса ЭФО. Плотность компактов до спекания составляла порядка $1.19 \text{ г}/\text{см}^3$. Керамические компакты были спечены при температурах 1500, 1650 °С с изотермической выдержкой до 8 часов. Плотность спеченных образцов керамики составляла $3.93 \text{ г}/\text{см}^3$, что составляет 98.5 % от теоретической. Микротвердость алюмооксидной керамики составила 17.7 ± 1.4 ГПа (метод индентирования на приборе Nanotest 600).

Работа выполнена в рамках темы Государственного задания ИЭФ УрО РАН.

**ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
С LiFePO_4 ПРИ ИЗМЕРЕНИИ СПЕКТРОВ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

Рябин А.А., Пелегов Д.В.

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

В течение последнего десятилетия рынок литиевых батарей процветает благодаря устойчивому спросу со стороны автомобильной и энергетической промышленности. Эта фаза развития сильно нуждается в увеличении масштаба производства и снижении цены на литиевые ячейки. Годовые объемы производства литиевых батарей выросли с 10 ГВт · ч в 2016 году до более 250 ГВт · ч в 2019 году и продолжают расти. Цена на ячейки устойчиво снижается, и на данный момент она упала значительно ниже 200 долларов за кВт · ч. Обе тенденции увеличивают роль инструментов контроля качества, особенно подходящих для промышленного применения.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (СКРС) является одним из наиболее многообещающих кандидатов для промышленного инструмента контроля качества из-за относительно низкого времени измерений, недорогого оборудования и возможности встроить его на производственную линию. Идея использования статистической спектроскопии комбинационного рассеяния света (сСКРС) для контроля качества электродных материалов была впервые предложена для LiCoO_2 в 2001 году, но после этого была забыта почти на два десятилетия. Недавно мы продемонстрировали возможности сСКРС для структурной и морфологической характеристики как титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), так и LTO/C. Теперь мы планируем применить этот подход для более популярного LiFePO_4 (LFP).

Фактически, в то время как СКРС является довольно популярным инструментом для структурной характеристики, есть еще несколько вопросов, на которые нужно ответить. В этой работе мы попытаемся ответить (по крайней мере, частично) на три из них: 1) Можем ли мы рассматривать СКРС как не повреждающий метод контроля качества? 2) Можем ли мы измерить глубину проникновения лазера при проведении измерений СКРС? 3) Можем ли мы исследовать структуру под углеродным покрытием?

Также в этой работе мы опровергаем ошибку о малой глубине проникновения лазерного излучения СКРС и демонстрируем, что спектр комбинационного рассеяния содержит отклик не только от верхнего слоя частиц в исследуемых образцах порошка, но и от второго. Для этого мы получили спектры отдельных частиц LFP на кремниевой подложке. В качестве основного характеристического параметра использовалось отношение интенсивности пика кремния около 520 см^{-1} к интенсивности основного пика LFP около 950 см^{-1} .

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ ДЛЯ ГЕРМЕТИЗАЦИИ ПРОТОННО-КЕРАМИЧЕСКИХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Соколова Е.Д.⁽¹⁾, Саева Н.С.⁽²⁾, Крайнова Д.А.⁽²⁾,
Кузьмин А.В.^(1,2), Расковалов А.А.⁽²⁾

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Одним из самых перспективных решений проблем обеспечения электрической энергией является использование протонно-керамических топливных элементов.

Однако для улучшения эффективности и долговечности ПКТЭ важно использование герметиков, которые служат для предотвращения смешивания газа между анодными и катодными рабочими пространствами, а также обеспечивают электрическую изоляцию. Одними из основных материалов, используемых в высокотемпературных соединениях, являются стекла и стеклокерамики.

Одной из проблем в выборе стеклогерметика становится возможность протекания химических реакций на границе с соединяемыми материалами. Для исследования химической стабильности герметиков используют методы, требующие проведения длительных экспериментов. Для оптимизации подбора составов герметиков мы предлагаем предварительное изучение возможности протекания химических реакций на границе герметик/материал с помощью метода термодинамического моделирования. Сущность метода термодинамического моделирования (ТМ) заключается в расчете концентраций всех фаз системы при достижении ею состояния термодинамического равновесия. Конечным результатом моделирования являются величины концентраций равновесных продуктов взаимодействия в заданной модельной системе. Термодинамическое моделирование проводится с помощью программы ASTRA с базой данных термодинамических свойств ASTRA.BAS.

Для проведения исследований были получены стеклогерметики, обладающие подходящей для сочленения ПКТЭ величиной термического коэффициента линейного расширения. Взаимодействие с материалами ПКТЭ было изучено методами рентгенофазового анализа и термодинамического моделирования. Проведено сравнение результатов, полученных экспериментально и с привлечением моделирования.

Работа выполнена в рамках стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-1942.2019.1).

СЛОИСТЫЕ ОКСИДЫ С ОБЩЕЙ ФОРМУЛОЙ $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13+\delta}$ *Соломахина Е.Е., Брюзгина А.В., Урусова А.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Оксиды состава $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13+\delta}$ относятся к классу новых слоистых оксидных материалов общего состава $Ln_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{15-\delta}$ [1-2]. Данный класс соединений интересен тем, что в структуре происходит не только упорядоченное расположение с катионов Y и Ba в А-подрешетке, но и близких по размеру и химической природе Co и Fe в В- подрешетке.

Целью настоящей работы является получение, исследование кристаллической структуры и физико-химических свойств сложных оксидов $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13+\delta}$ ($1.9 \leq x \leq 2.1$).

Образцы были синтезированы по глицерин-нитратному методу. Заключительный отжиг проводили при 1100 °С на воздухе с промежуточными перетирами и с последующей закалкой на массивной металлической пластине со скоростью 500 °/мин.

По результатам РФА установлено, что все полученные образцы являются однофазными и кристаллизуются в тетрагональной ячейке (пр. гр. $P4/mmm$). Для всех однофазных образцов определены параметры элементарной ячейки. Установлено, что при увеличении содержания Co в оксидах состава $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13+\delta}$ ($1.9 \leq x \leq 2.1$) параметры элементарной ячейки уменьшаются.

Абсолютное значение индекса кислородной нестехиометрии определяли с помощью метода йодометрического титрования и полного восстановления образцов в потоке H_2 в ТГ-установке. Для изучения зависимости содержания кислорода от температуры использовали метод термогравиметрического анализа.

Температурная зависимость относительного линейного расширения измерена на dilatометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 298 – 1373 К на воздухе. Для составов $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13+\delta}$ с $x=1.9$ и 2.1 значение КТР в интервале 298–1273 К составило $15.3 \cdot 10^{-6}$, K^{-1}

Общая электропроводность замещенных ферритов $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13+\delta}$ исследована четырех контактным методом на воздухе. Установлено, что с ростом температуры общая электропроводность заметно увеличивается начиная с 500 К и достигает максимального значения 41.03 См/см при 1220 К для $Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}$ и 26.77 См/см при 1272 К для $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$.

1. Kundu A.K., Lebedev O.I., Volkova N.E. et al. Quintuple perovskites $Ln_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{15-\delta}$ ($Ln = Sm, Eu$): Nanoscale ordering and unconventional magnetism // *J. Mater. Chem.* 2015. V. 3, I. 21. P. 5398–5405.

2. Lebedev O.I., Turner S., Caignaert V. et al. Exceptional layered ordering of cobalt and iron in perovskites // *Chem. Mater.* 2016. V. 28, I. 9. P. 2907–2911.

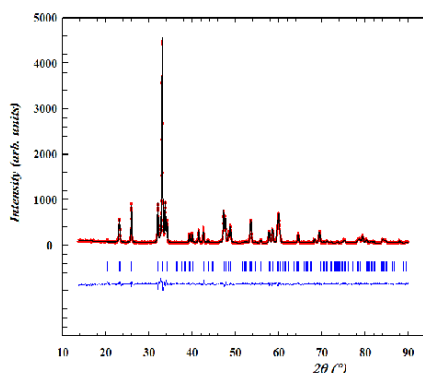
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-33-01283 мол_а.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ ОКСИДОВ СИСТЕМЫ Sr – Ho – Fe – O*Чекушина Я.В., Хвостова Л.В., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В современном мире актуален вопрос преобразования химической энергии в электрическую. Твердооксидные топливные элементы рассматриваются как перспективные системы эффективного преобразования и накопления энергии. В качестве перспективных материалов для катодов топливных элементов рассматриваются перовскитоподобные сложные оксиды на основе редкоземельных элементов и 3d-переходных металлов. Контролируемое допирование позволяет варьировать свойства сложных оксидов со структурой перовскита за счет изменения кислородной нестехиометрии образца. Целью данной работы является изучение области гомогенности, кристаллической структуры сложных оксидов, образующихся в системе Sr – Ho – Fe – O.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. Фазовый состав полученных оксидов определяли рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

Из рентгенографических данных в системе Sr – Ho – Fe – O при 1100 °C установлено образование твердых растворов $Sr_{1-x}Ho_xFeO_{3-\delta}$ при $0.1 \leq x \leq 0.2$ и $0.9 \leq x \leq 1.0$, кристаллизующихся в кубической и орторомбической элементарной ячейке соответственно. На рисунке приведена рентгенограмма $Sr_{0.1}Ho_{0.9}FeO_{3-\delta}$, обработанная по методу Ритвелда.



Рентгенограмма $Sr_{0.1}Ho_{0.9}FeO_{3-\delta}$, обработанная по методу Ритвелда

Содержание кислорода в оксиде $Sr_{0.9}Ho_{0.1}FeO_{3-\delta}$, рассчитанное из данных йодометрического титрования, при комнатной температуре составляет 2.89 ± 0.04 , средняя степень окисления ионов железа +3.68.

**ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОРОДНОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$
МЕТОДОМ ПРОТОЧНОГО РЕАКТОРА**

*Яговитин Р.Е., Иванов И.Л., Зуев А.Ю.,
Цветков Д.С., Малышкин Д.А., Серeda В.В.*
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды со структурой двойного перовскита $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, где Ln – лантаноид, являются перспективными материалами для создания различных электрохимических устройств, что обусловлено уникальным сочетанием физико-химических свойств этих материалов. Одной из их важнейших характеристик является индекс кислородной нестехиометрии δ , зависящий от температуры (T) и парциального давления кислорода ($p\text{O}_2$). Величина δ в значительной степени влияет на различные практически важные свойства двойных перовскитов, а её зависимость от T и $p\text{O}_2$ является важным источником информации о термодинамике образования и взаимодействия различных точечных дефектов.

В настоящей работе был исследован метод проточного реактора, предложенный Немудрым А.П. с соавторами [1] для определения индекса кислородной нестехиометрии. Для этого была сконструирована установка, представляющая собой горизонтальный цилиндрический кварцевый реактор, помещенный в печь и соединенный с системой подачи газа, датчиком парциального давления кислорода и устройством для измерения потока газа на выходе из системы. Образец $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, синтезированный стандартным керамическим методом, помещали внутрь кварцевого реактора и нагревали до температуры 400-800 °С в потоке воздуха. После установления равновесия при выбранной температуре, о чём судили по неизменности показаний потенциометрического датчика $p\text{O}_2$, установленного на выходе из реактора, поток воздуха быстро меняли на поток азота, в результате чего $p\text{O}_2$ в системе начинало уменьшаться и, в течение более или менее продолжительного времени, достигало величины 10^{-4} атм, соответствующей остаточному содержанию кислорода во взятом для эксперимента азоте. Зависимость $p\text{O}_2$ на выходе из реактора от времени использовали для расчёта изменения кислородной нестехиометрии, $\Delta\delta=f(p\text{O}_2)$ при данной температуре эксперимента. Для исключения влияния свободного объёма реактора аналогичный эксперимент проводили при комнатной температуре, т. е. в условиях, когда обмен образца с атмосферой не возможен. Построенная по результатам работы $p\text{O}_2$ - T - δ -диаграмма $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ была сопоставлена с полученной методами термогравиметрии и кулонометрического титрования. Выполнен анализ дефектной структуры $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, построены зависимости парциальных молярных свойств кислорода от δ .

1. Немудрый А.П., Старков И.А., Бычков С.Ф. Высокотемпературное определение кислородной нестехиометрии в оксидах с ион-электронной проводимостью // Неорганические материалы. 2013. Т. 49, № 8. С. 899–903.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА**ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{PrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$** *Айсаринова Д.Т., Базуева М.В., Волкова Н.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложнооксидные материалы со смешанной электронной и ионной проводимостью находят широкое применение в качестве электродов топливных элементов, кислородных мембран, катализаторов дожигания выхлопных газов и пр. В рамках настоящей работы изучены область гомогенности и кристаллическая структура твердых растворов общего состава $\text{PrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Образцы для исследования были приготовлены по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при температуре 1100 °С на воздухе, в течение 120-240 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующей закалкой на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета «freak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2016».

Для определения области гомогенности и кристаллической структуры твердых растворов $\text{PrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ при исследуемых условиях (1100 °С на воздухе) были синтезированы образцы с $0 \leq x \leq 1$ с шагом 0.1.

Согласно результатам РФА закаленных образцов установлено, что при 1100 °С на воздухе образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{PrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq x \leq 1.0$. Рентгенограммы оксидов $\text{PrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ удовлетворительно описываются в рамках орторомбической ячейки пространственной группы *Pbnm*.

Для всех однофазных образцов $\text{PrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Установлено, что при увеличении концентрации кобальта в образцах параметры и объем элементарной ячейки сложных оксидов монотонно уменьшаются, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов ($r_{\text{Fe}^{3+}}=0.785 \text{ \AA}$; $r_{\text{Co}^{3+}}=0.75 \text{ \AA}$). Концентрационные зависимости параметров и объема элементарной ячейки $\text{PrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ хорошо подчиняются правилу Vegarda.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ В $(\text{Fe},\text{Ti})_7\text{S}_8$
С ПОМОЩЬЮ ИЗМЕРЕНИЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ***Акрамов Д.Ф.⁽¹⁾, Селезнева Н.В.⁽¹⁾, Шишкин Д.А.^(1,2), Баранов Н.В.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт физики металлов УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 18

Согласно нашим предыдущим исследованиям слоистых соединений $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)_7\text{S}_8$ со структурой типа NiAs замещение в катионной подрешетке атомов железа титаном ограничено составом с $x = 4$ и приводит к изменениям кристаллической структуры. При замещении до $x = 1$ наблюдается переход от исходной для Fe_7S_8 гексагональной $4C$ сверхструктуры с учетверенным периодом вдоль оси c относительно базовой ячейки NiAs к сверхструктуре $3C$ с утроенным периодом, и при дальнейшем увеличении содержания Ti происходит смена сингонии на моноклинную с $2C$ сверхструктурой. При этом обнаружено изменение магнитных свойств от ферромагнитного упорядочения при $x = 0$ к антиферромагнитному упорядочению при $x = 1$ и к возвращению ферромагнитного порядка при дальнейшем увеличении содержания титана ($x \geq 2$). Как установлено, антиферромагнитное состояние в $\text{Fe}_6\text{Ti}_1\text{S}_8$ вызвано замещением магнитного атома Fe на немагнитный Ti в безвакансионном катионном слое, что приводит к полной компенсации намагниченности между магнитными подрешетками.

Настоящая работа посвящена использованию уникальной методики по установлению диффузии атомов железа в соединении $\text{Fe}_6\text{Ti}_1\text{S}_8$ по магнитным измерениям. Поликристаллический образец $\text{Fe}_6\text{Ti}_1\text{S}_8$ был получен методом твердофазного ампульного синтеза закалкой от $T = 950$ °C. Рентгенографическая аттестация осуществлялась на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Cu K α – излучение). Измерения магнитной восприимчивости и намагниченности производились на СКВИД-магнитометре MPMS-XL-5 (Quantum Design, США) в температурном интервале 2 К - 350 К и вибромагнитометре Lake Shore VSM 7407 в интервале от 300 К до 1000 К.

Установлено, что в соединении $\text{Fe}_6\text{Ti}_1\text{S}_8$ при нагреве до $T = 1000$ К происходит обратимый переход из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное вследствие диффузии магнитных атомов между слоями, приводящее к раскомпенсации магнитных подрешеток. По измерению временной зависимости намагниченности при разных температурах определены энергия активации и коэффициент диффузии атомов металла. Выявлено немонотонное изменение диффузии от температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № FEUZ-2020-0054).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ LiMgPO_4 , АКТИВИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

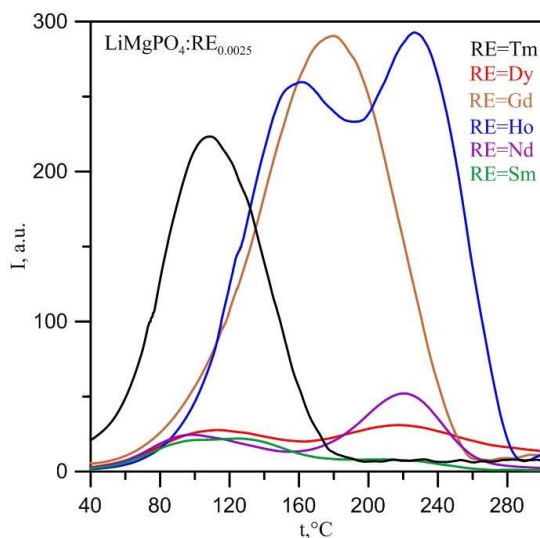
Акулов Д.А.⁽¹⁾, Калинин М.О.⁽²⁾, Абашев Р.М.^(1,3)

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

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

⁽³⁾ Институт физики металлов УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 18

LiMgPO_4 является в настоящее время одним из перспективных дозиметрических материалов. Для усиления термически и оптически стимулированной люминесценции в матрицу наиболее часто вводятся ионы Tb^{3+} . В данной работе впервые поставлена задача исследовать влияние широкого круга других РЗЭ (Dy, Tm, Sm, Gd, Ho, Nd) на термолюминесценцию LiMgPO_4 (см. рисунок).



Кривые термолюминесценции для $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}_{0.0025}$

Для синтеза образцов использовался твердофазный метод. Все полученные образцы были однофазными и имели орторомбическую структуру Pnma . Определены параметры элементарной ячейки всех образцов. Исследованы оптические и термолюминесцентные характеристики полученных образцов. Показана зависимость вида кривой высвечивания от сорта РЗЭ. Показано, что температура максимума термолюминесценции повышается в ряду Tm, Sm, Gd, Dy, Nd, Ho. Определен спектральный состав термолюминесценции для Dy, Tm, Sm, Gd, Ho, Nd. При термолюминесценции LiMgPO_4 , допированного Dy, Tm, Gd, высвечиваются линии, характерные для оптических переходов в данном РЗЭ, а Ho, Sm и Nd усиливают термолюминесценцию самой матрицы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-08-00093 А.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{EuCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$)

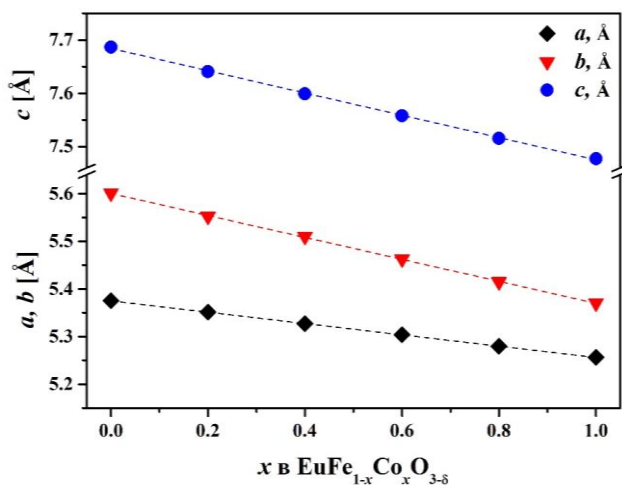
Альхамова А.Д., Галайда А.П., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.

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

Сложнооксидные материалы, обладающие высокой электронной и ионной проводимостью, привлекают внимание исследователей. Область применения подобных соединений включает в себя использование в качестве электродов топливных элементов, кислородных мембран, катализаторов, чувствительных компонентов газовых сенсоров и пр. Основное внимание уделяется оксидам с перовскитоподобной структурой на основе редкоземельных элементов и 3d-металлов, поэтому целью настоящей работы является изучение структуры и физико-химических свойств сложных оксидов $\text{EuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Синтез образцов для исследования осуществляли по глицерин-нитратной технологии при температуре 1100 °С на воздухе, с последующей закалкой на комнатную температуру. Фазовый состав образцов контролировался рентгенографически.

По данным РФА установлено, что твёрдые растворы $\text{EuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ образуются непрерывно в интервале составов $0 \leq x \leq 1$. Рентгенограммы образцов удовлетворительно описываются в рамках орторомбической ячейки (пр.гр. *Pbnm*). Увеличение концентрации кобальта в образцах приводит к линейному уменьшению параметров и объема элементарной ячейки твёрдых растворов, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов. На рисунке приведены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки $\text{EuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$.



Зависимости параметров элементарной ячейки оксида от состава твёрдого раствора $\text{EuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$

**ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ
МАНГАНИТОВ СО СТРУКТУРОЙ РАДДЛСДЕНА – ПОППЕРА**

*Антипинская Е.А.⁽¹⁾, Политов Б.В.⁽¹⁾, Сунцов А.Ю.⁽¹⁾,
Петрова С.А.⁽²⁾, Кожевников В.Л.⁽¹⁾*

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

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

В настоящее время перовскитоподобные твердооксидные материалы с высокой концентрацией структурных дефектов находят все более активное применение в различных отраслях науки и промышленности. Тем не менее, существуют большие заделы для дальнейших физико-химических исследований рассматриваемых соединений. Так, относительно слабо изученными остаются оксиды со структурой Раддлсдена-Поппера, которая представляет собой чередующиеся слои каменной соли и перовскита. В зависимости от стехиометрии металлических компонентов, количество перовскитных блоков в одном слое для таких структур может варьироваться. Благодаря таким особенностям, фазы Раддлсдена-Поппера могут проявлять существенную анизотропию функциональных свойств, в частности, ионной проводимости, что открывает перспективы их использования для электронных и электрохимических устройств нового поколения.

В настоящей работе в качестве модельного объекта выбран состав $\text{SrCa}_3\text{Mn}_3\text{O}_{10-\delta}$, где 3 перовскитных блока разделены плоскостью со структурой каменной соли. Данный оксид был синтезирован глицерин-нитратным методом и аттестован с помощью рентгено-фазового анализа. Результаты высокотемпературных рентгеноструктурных исследований позволили установить отсутствие выраженных фазовых переходов при нагревании. Термогравиметрические эксперименты подтвердили нестехиометричность фазы $\text{SrCa}_3\text{Mn}_3\text{O}_{10-\delta}$ по кислороду при стандартных условиях на воздухе. Результаты кулонометрического титрования были использованы для построения статистико-термодинамической модели дефектообразования. Были установлены корреляции между особенностями строения кристаллической структуры исследуемого оксида и концентрациями дефектов в кислородной подрешетке.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{LnBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$)***Баженова П.А.^(1,2), Волкова Н.Е.⁽¹⁾, Сунцов А.Ю.⁽²⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

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

Сложные оксиды с перовскитоподобной структурой общего состава $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_{3-\delta}$ (где А - редкоземельный элемент, А' - щелочноземельный элемент, В - 3d металл), обладают рядом уникальных физико-химических свойств, реализация которых, достигается за счет гетеровалентного замещения А и/или В катионов. Дефицит по кислороду, возникающий в условиях, когда катион в В подрешетке имеет более одной устойчивой степени окисления, способствует осуществлению быстрого транспорта ионов кислорода, что позволяет конструировать на основе данных соединений кислород-проводящие мембраны и датчики кислорода. Высокая смешанная электронно-ионная проводимость перовскитов делает их перспективными при разработке материалов для электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Целью настоящей работы стало получение и определение кристаллической структуры сложных оксидов $\text{LnBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}$), ($x = -0.2, 0, 0.2$).

Синтез образцов осуществляли по глицерин-нитратной технологии. Кристаллическую структуру исследуемых образцов изучали методом РФА. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета "Фреак" (ИЕНиМ, УрФУ). Уточнение структурных параметров анализируемых сложных оксидов проведено методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «Fullprof-2008». Кислородную нестехиометрию образцов определяли методами термогравиметрического анализа и йодометрического титрования как функцию от температуры на воздухе. Определение КТР образцов осуществляли из дилатометрических данных.

Методом РФА установлено, что все исследованные образцы являются однофазными. Кристаллическая структура всех оксидов описана в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы $P4/mmm$. Следует отметить, что параметры элементарной ячейки слабо изменяются с концентрацией меди, что может быть связано с близкими радиусами ионов железа и меди. Содержание кислорода в образцах $\text{LnBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5+\delta}$ уменьшается с увеличением концентрации ионов меди. Это связано с тем, что медь становится полностью или частично акцептором электронов (Cu_{Fe}^{\prime}) ($\text{ЭО}_{\text{Cu}}=1.75$) и способствует возникновению кислородных вакансий ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) и/или электронных дырок. Из данных дилатометрического анализа установлено, что наименьшее значение ЛКТР имеет образец $\text{GdBaCu}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{5+\delta}$.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Pr – Ba – Fe – O

Базуева М.В., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.

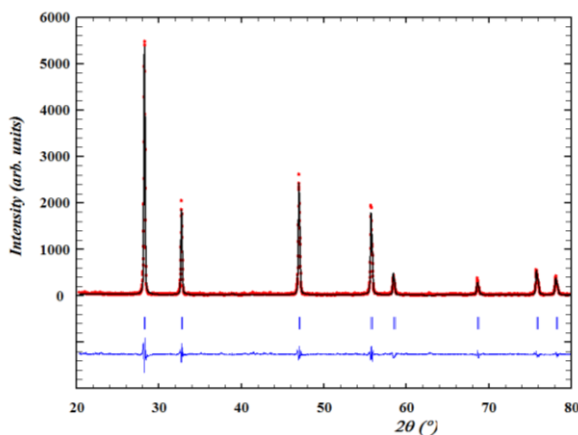
Уральский федеральный университет

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

Целью данного исследования является изучение возможности формирования сложных оксидов в квазибинарных системах Ba – Fe – O, Pr – Ba – O, Fe – Fe – O.

Синтез образцов осуществлялся по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Заключительный отжиг проводили при 1100 °С на воздухе с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и с последующей закалкой на комнатную температуру. Фазовый состав определяли рентгенографически.

В системе Ba – Fe – O была проверена возможность образования твердых растворов на основе BaO и Fe₂O₃. Установлено, что указанные твёрдые растворы не образуются. В квазибинарной системе Pr – Ba – O образуется единственный сложный оксид состава PrBaO₃, кристаллизующийся в орторомбической ячейке (пр. гр. *Pbnm*). Из данных РФА установлено, что степень замещения празеодима на железо в оксиде Pr₂O₃ не превышает 5 мол. %. Рентгенограмма образца Pr_{1.9}Fe_{0.1}O_{3-δ}, описанного в рамках кубической ячейки (пр. гр. *Fm3m*) с параметром $a = 5.4665 \text{ \AA}$ представлена на рисунке.



Рентгенограмма сложного оксида состава Pr_{1.9}Fe_{0.1}O_{3-δ}, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда

Следующим этапом работы стало определение возможности образования твердых растворов в квазитройной системе Pr – Ba – Fe – O.

Из рентгенографических данных установлено, что сложные оксиды Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-δ} образуются в интервале составов $0 \leq x \leq 0.5$. Рентгенограмма однофазных оксидов описывается в рамках кубической ячейки пр. гр. *Fm3m*.

**СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ba}_{0.6}\text{Ln}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=Dy, Ho; $x=0.3 - 0.4$)**

Бастрон И.А.⁽¹⁾, Волкова Н.Е.⁽¹⁾, Сунцов А.Ю.⁽²⁾, Гаврилова Л.Я.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

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

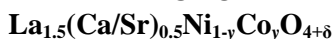
Твердые растворы на основе ферритов и кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов являются перспективными материалами для применения в различных областях техники. Благодаря химической и термической, а также высокой электропроводности и подвижности кислородной подрешетки, данные материалы используются в качестве кислородных мембран, электродов топливных элементов. Поэтому целью настоящей работы стало получение, изучение кристаллической структуры и физико-химических свойств сложных оксидов состава $\text{Ba}_{0.6}\text{Ln}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=Dy, Ho; $x=0.3 - 0.4$).

Синтез образцов осуществлялся по глицерин-нитратной технологии на воздухе, с последующим отжигом в течении 120 часов с промежуточными перетирами в среде этилового спирта и прессованием керамики. 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 параметров элементарной ячейки из дифрактограмм проводили с использованием программы «CeIRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

По результатам РФА установлено, что из всех синтезированных оксидов получился однофазным только один образец состава $\text{Ba}_{0.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$. Кристаллическая структура образца была описана в тетрагональной ячейке (пр. гр. $P4/mmm$) с параметрами $a = b = 3.9056(2)$, $c = 11.6290(11)$.

Методом окислительно-восстановительного титрования сложного оксида $\text{Ba}_{0.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ было определено содержание кислорода и средняя степень окисления 3-d металлов при 25 °С на воздухе. Показано, что образец слабо обменивается кислородом с окружающей средой в изученном температурном интервале.

Измерения относительного расширения керамических брусков с увеличением температуры проводили на dilatометре LINSEIS 75 на воздухе в температурном интервале 25 – 1000 °С со скоростью нагрева и охлаждения 5°/мин. Изобарическая зависимость $\Delta L/L = f(T)$ была статистически обработана линейными уравнениями в двух температурных интервалах. Значения средних коэффициентов термического расширения (КТР), рассчитанные из dilatометрических данных для $\text{Ba}_{0.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ в температурных интервалах 26 – 200 °С и 200 – 950 °С, составили $13.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $16.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, КИСЛОРОДНАЯ
НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ФАЗ**

Боровитин Д.С., Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.

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

Соединения на основе никелата лантана являются перспективными катодными материалами для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Известно, что допирование никелата лантана кальцием/стронцием повышает общую электропроводность, тогда как допирование кобальтом может улучшить поверхностный обмен. Целью данной работы было изучение влияния кобальта на кристаллическую структуру и физико-химические свойства $\text{La}_{1.5}(\text{Ca/Sr})_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$.

Синтез образцов был проведён по цитрат-нитратной методике. Отжиг порошков проводился при температуре 1100 °С не менее трех раз с промежуточным перетиранием. Фазовый состав и кристаллическая структура образцов были исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА). Кислородная нестехиометрия была определена методом потенциометрического титрования на автоматическом титраторе «Аквилон АТП-02». Для изучения транспортных свойств порошки прессовали в виде таблеток и спекали при температуре 1350 °С в течение 20 часов на воздухе. Общую электропроводность и термо-ЭДС измеряли 4-х контактным методом при постоянном токе в интервале температур 25-1000 °С на воздухе.

По данным РФА было установлено, что все образцы были получены однофазными и имели структуру типа K_2NiF_4 (пр. гр. $I4/mmm$). Частичное замещение никеля кобальтом приводило к увеличению параметра a и уменьшению параметра c , при этом объем элементарной ячейки уменьшался. Сравнение эффективных ионных радиусов никеля и кобальта позволило предположить, что причиной уменьшения объема может быть размерный фактор. Содержание кислорода в образцах возрастало с увеличением концентрации кобальта, что свидетельствует о донорной природе допанта. Исследование температурных зависимостей электропроводности и коэффициента Зеебека показало, что при увеличении концентрации кобальта электропроводность $\text{La}_{1.5}(\text{Ca/Sr})_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$ уменьшается, в то время как коэффициент Зеебека увеличивается. В интервале температур 25-400 °С зависимости $\ln(\sigma T)=f(1/T)$ и $S=f(1/T)$ имеют линейный характер, что позволяет предположить прыжковый механизм проводимости поляронами малого радиуса и рассчитать энергию активации, теплоту переноса и энергию прыжка полярона. Рассчитанные энергетические параметры транспорта увеличивались с ростом содержания кобальта. Энергия прыжка полярона была значительно больше нуля, что подтверждает предположение о прыжковом механизме электропроводности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00753).

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ
ТВЕРДОГО РАСТВОРА $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ***Брюзгина А.В., Урусова А.С., Черепанов В.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В данной работе подробно был изучен ряд на основе феррита иттрия допированный по В-подрешетке кобальтом состава $YFe_{1-x}Co_xO_3$.

Для установления области существования твёрдого раствора $YFe_{1-x}Co_xO_3$ была приготовлена серия образцов, соответствующих формуле твёрдого раствора в интервале составов $0 \leq x \leq 1$.

Синтез проводили по глицерин-нитратной технологии, с использованием различных конечных температур отжига $T = 973, 1173, 1273, 1373, 1473$ К с последующей закалкой на комнатную температуру со скоростью $100^\circ/\text{час}$.

По результатам РФА установлено, что замещение железа на кобальт привело к образованию твёрдых растворов состава $YFe_{1-x}Co_xO_3$ с $0 \leq x \leq 1$ при 1173 К, $0 \leq x \leq 0.45$ при 1373 К, $0 \leq x \leq 0.2$ при 1473 К.

Подобно незамещённому ферриту иттрия данные сложные оксиды так же были описаны в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. *Pnma*). Показано, что увеличение содержания кобальта в $YFe_{1-x}Co_xO_3$ приводит к монотонному уменьшению параметров и объёма ячеек. Такие зависимости можно объяснить с точки зрения размерного фактора. Замещение ионов железа ($r_{Fe^{3+}/Fe^{4+}} = 0.785 / 0.725$ Å, к.ч. = 6) меньшими по размеру ионами кобальта ($r_{Co^{3+}/Co^{4+}} = 0.75 / 0.67$ Å, к.ч. = 6), приводит к постепенному уменьшению длины связи В-О и, как следствие, – к уменьшению размеров элементарной ячейки

Термическая устойчивость $YFe_{0.55}Co_{0.45}O_3$ на воздухе в интервале $298 \leq T, K \leq 1373$ была подтверждена методом высокотемпературного РФА *in situ*. При всех исследованных температурах образец хорошо описывается орторомбической ячейкой (пр. гр. *Pnma*). С ростом температуры происходит увеличение параметров и объёма ячеек.

Показано, что незамещённый кобальтит иттрия $YCoO_3$ и твёрдые растворы на его основе при температурах выше 1273 К на воздухе не образуется. Из рентгенографических данных образца, синтезированных при различных температурах, и результатов ТГ можно сделать вывод, что однофазный кобальтит иттрия может быть получен в интервале температур 1173 – 1233 К на воздухе в течение 120 часов отжига. Однофазный $YCoO_3$ был описан в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. *Pnma*).

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (конкурс СП-2019) № СП-3689.2019.1.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$** *Власова М.А., Маклакова А.В., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды РЗЭ и 3d-переходных металлов используются в различных областях науки и техники. В связи с этим информация о методах получения, физико-химических свойствах и кристаллической структуре при варьировании химического состава на сегодняшний день является актуальной.

Целью настоящей работы является исследование изучения кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств твердых растворов $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$ в зависимости от температуры на воздухе.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии при 1100 °С на воздухе. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Уточнение параметров элементарных ячеек осуществляли методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

По данным рентгенофазового анализа установлено, что однофазными являются образцы $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$ в двух интервалах гомогенности: $0.1 \leq x \leq 0.3$ и $0.5 \leq x \leq 1$. Кристаллическая структура полученных твердых растворов, была описана в рамках кубической (пр. гр. *Pm3m*) и орторомбической (пр. гр. *Pbnm*) элементарной ячейки. Для всех однофазных составов из рентгенографических данных рассчитаны параметры и объем элементарных ячеек. Показано, что при увеличении концентрации иона празеодима наблюдается уменьшение параметров элементарной ячейки, что может быть объяснено размерными эффектами.

Абсолютную кислородную нестехиометрию оксидов $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$, определяли методами прямого восстановления образцов в токе водорода непосредственно в ТГ-установке и дихроматометрического титрования. Было установлено, что увеличение содержания празеодима в образцах приводит к увеличению содержания кислорода и средней степени окисления ионов кобальта. Степень обмена кислородом образцов с газовой фазой уменьшается по мере увеличения степени замещения твердых растворов $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$.

Температурная зависимость относительного линейного расширения сложных оксидов была измерена на dilatометре Netzsch DIL 402С в интервале температур 25–1000 °С на воздухе. Из полученных данных были рассчитаны коэффициенты термического расширения (КТР) твердых растворов $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$. Показано, что величина КТР уменьшается при увеличении от содержания ионов празеодима в образцах. Электротранспортные свойства были изучены четырехконттактным методом на воздухе в интервале температур 25–1100 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90058).

**РАСЧЕТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
И ПОВЕРХНОСТИ ЛИКВИДУС В СИСТЕМЕ Li,Na,K||F ПРИ УЧЕТЕ
ЗАРЯД-ДИПОЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕЖДУ ИОНАМИ**

Давыдов А.Г., Ткачев Н.К.

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

Повышенное внимание к разработке теоретических методов описания и предсказания фазовых равновесий обусловлено первоочередной потребностью большинства технологических процессов в информации о границах стабильного существования фаз. Особое внимание уделяется исследованию многокомпонентных систем, свойства которых можно парциально регулировать с помощью изменения состава смеси.

В теоретических методах описания межфазных границ применительно к солевым системам наибольшее распространение получили полуэмпирические методы термодинамического моделирования, основанные на моделях идеального и регулярного растворов. В настоящее время для моделирования межфазных границ в солевых расплавах активно развиваются также и методы на основе молекулярной динамики и *ab initio* расчетов. В то же время статистико-термодинамический подход, имеющий множество преимуществ, не находит успешного применения при описании характеристик плавления в солевых системах. Поэтому целью настоящей работы является применение статистической теории, учитывающей эффекты поляризации ионов в расплавах, для вычисления поверхностей ликвидус и термодинамических характеристик в многокомпонентных расплавленных солевых смесях.

Расчет поверхности жидкость-твердое методами статистической теории наиболее удобно реализовывать на основе общеизвестного правила равенства химических потенциалов жидкости и кристалла в точке фазового равновесия, предварительно вычисляя свободные энергии каждой фазы по-отдельности.

Свободная энергия жидкости включает в себя четыре основных составляющих: стандартный вклад идеальной газовой смеси, твердосферные отталкивания (приближение MCSL), кулоновский вклад (приближение MSA), ион-дипольные взаимодействия. Вклад заряд-дипольных взаимодействий был учтен в работе с помощью термодинамической теории возмущений.

В докладе будут представлены результаты расчетов поверхности ликвидус и термодинамических характеристик в системе LiF-NaF-KF в рамках предложенного метода статистической теории, а также будет проведено сопоставление результатов расчетов с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90180.

**СТАТИСТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
УЧЕТА ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ВКЛАДА В СВОБОДНУЮ ЭНЕРГИЮ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКОСОЛЕВЫХ СИСТЕМ
ТИПА FLINAK**

Давыдов А.Г., Ткачев Н.К.

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

Энергия взаимодействия ионов в расплавленном электролите включает в себя силы, которые можно классифицировать по числу частиц на две группы. Первая группа – это парные взаимодействия: отталкивание на коротких расстояниях, дисперсионные и кулоновские взаимодействия. Более трудной задачей является рассмотрение второй группы взаимодействий, а именно, поляризационных. Заряд иона индуцирует дипольные моменты на соседних ионах, следовательно, они будут не только взаимодействовать друг с другом, но и индуцировать дипольные моменты на других ионах. Существующие подходы к учету поляризационных взаимодействий в расплавленных электролитах построены на основе методов молекулярно-динамического и *ab initio* моделирования. При этом статистическая теория для учета поляризационных взаимодействий в солевых расплавах посредством термодинамической теории возмущений не была разработана.

Поскольку эффекты поляризации должны вносить меньший вклад в энергию расплава по сравнению с кулоновским взаимодействием, учет поляризационных взаимодействий учитывается в работе с помощью термодинамической теории возмущений. В рамках данного подхода становится возможным учет более сложных поляризационных взаимодействий на основе простой модели заряженных твердых сфер, имеющей аналитическое решение в рамках среднесферического приближения. Выражение для ион-дипольной части свободной энергии расплавов по методу теории возмущений можно представить в виде:

$$F_{pol} = 2\pi\rho \sum_{i,j} x_i x_j \int_0^{\infty} \phi_{ij}^{pol}(R) \cdot g_{ij}^{chs}(R) \cdot R^2 dR$$

где $g_{ij}^{chs}(R)$ – парные корреляционные функции системы сравнения заряженных твердых сфер, а $\phi_{ij}^{pol}(R)$ – дополнительный поляризационный вклад в парный потенциал. Отметим, что с точки зрения уменьшения потребности в вычислительных ресурсах наиболее целесообразно проводить вычисления в пространстве Фурье-образов, перейдя от парных функций распределения к Фурье-образам структурных факторов. Данная модель будет подробно описана в докладе. Кроме того, будет представлено сопоставление экспериментальных и расчетных термодинамических характеристик некоторых жидкосолевых смесей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90180.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

 $Gd_{2-x}Ca_xMeO_{4-\delta}$ (Me = Fe, Co)

Дягилева А.И., Галайда А.П., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А.

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

Сложные оксиды общего состава $A_2BO_{4-\delta}$, где А – лантаноид, частично замещённый на щёлочноземельный металл, В – 3d-металл, являются популярными объектами исследования для применения в качестве компонентов электрохимических устройств. Основное преимущество подобных материалов заключается в возможности изменения состава, структуры, электрофизических свойств и реакционной способности материалов путем частичного замещения катионов в обеих позициях. В настоящей работе изучены возможности образования и кристаллическая структура оксидов и $Gd_{2-x}Ca_xMeO_{4-\delta}$ (Me=Fe, Co).

Синтез образцов для работы осуществлялся по глиcerin-нитратной технологии. Финальный отжиг проводился при температуре 1100°C на воздухе, с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Контроль фазового состава образцов осуществляли рентгенографически. Уточнение структуры анализируемых образцов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программной среде «Fullprof».

Согласно данным РФА, в ряду $Gd_{2-x}Ca_xCoO_{4-\delta}$ образуется узкий ряд твёрдых растворов в границах $0.95 \leq x \leq 0.9$. Рентгенограммы оксидов $Gd_{2-x}Ca_xCoO_{4-\delta}$ ($x=0.9$; 0.95) были проиндексированы в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. *Bmab*); показано, что, в отличие от изученной ранее системы $Sm_{2-x}Ca_xCoO_{4-\delta}$ [1], увеличение содержания кальция в образцах не приводит к повышению структурной симметрии соединений.

По результатам исследования, в системе $Gd_{2-x}Ca_xFeO_{4-\delta}$ образуется единственный сложный оксид $Gd_{0.9}Ca_{1.1}FeO_{4-\delta}$, обладающий орторомбической структурой (пр. гр. *Bmab*). Параметры элементарной ячейки оксидов $Gd_{2-x}Ca_xMeO_{4-\delta}$ (Me=Fe, Co) приведены в таблице.

Параметры элементарной ячейки сложных оксидов $Gd_{2-x}Ca_xMeO_{4-\delta}$ (Me = Fe, Co)

Состав	$Gd_{1.1}Ca_{0.9}CoO_{4-\delta}$	$Gd_{1.05}Ca_{0.95}CoO_{4-\delta}$	$Gd_{0.9}Ca_{1.1}FeO_{4-\delta}$
Пр. группа	<i>Bmab</i>		
<i>a</i> , Å	5.238(1)	5.236(1)	5.372(1)
<i>b</i> , Å	5.313(1)	5.296(1)	5.441(1)
<i>c</i> , Å	11.745(1)	11.750(1)	11.993(1)

СИНТЕЗ, ПАРЦИАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ИХ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ СЛОЖНОГО ОКСИДА $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-d}$ ($x=0.1, 0.2$)*Закирьянов П.О., Иванов И.Л., Цветков Д.С., Зуев А.Ю.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Благодаря допированию сложных оксидов другими металлами, можно добиться от материала проявления специфических свойств, иногда радикально отличающихся от свойств вещества базового состава. Такие модифицированные оксиды могут использоваться в топливных элементах как протонные проводники.

Цель данной исследовательской работы состоит в измерении общей электропроводности, вычислении парциальных электропроводностей и их энергии активации сложных оксидов состава $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-d}$ ($x=0.1, 0.2$).

Целевые сложные оксиды состава $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-d}$ ($x=0.1, 0.2$) были синтезированы путем пиролиза смеси соответствующих оксидов, полученных термическим разложением нитратов бария, циркония и иттрия, взятых, в соответствующих стехиометрии целевого сложного оксида, количествах.

Стехиометрия соединения была достигнута в жидкой фазе, из сухих навесок карбоната бария, оксида иттрия и раствора нитрата циркония. Исходные сухие вещества были предварительно прокалены и получены в своих устойчивых модификациях с постоянным составом. Пиролиз образцов производился в алуंदовых тиглях при 600°C. После чего отжигались при 900°C, 1100°C и повторно при 1100°C с перетираньями в этаноле, между отжигами. Впоследствии образцы были подвергнуты рентгенофазовому анализу, который показал однофазность полученных сложных оксидов. После чего, образцы, был спрессован в таблетки и помещены на подложке из оксида алюминия в печь при 1600°C на 8 часов. Общая электропроводность измерена четырехконтактным методом на постоянном токе в специальной установке с регулируемым составом атмосферы по кислороду и водяному пару.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-73-00022.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ И $\text{Ca}_{1-3x}\text{Y}_{2x}\text{MoO}_4$

Карионова П.А.⁽¹⁾, Михайловская З.А.^(1,2), Буянова Е.С.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт геологии и геохимии УрО РАН

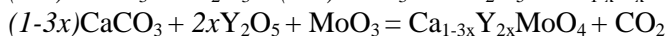
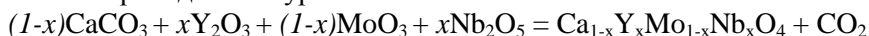
620016, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

Шеелитоподобные соединения общей формулы ABO_4 являются частым объектом исследований, т.к. сложные оксиды данного класса перспективны в качестве новых материалов для скинтилляторов и лазеров, ионных проводников, люминофоров, фотокатализаторов, СВЧ-диэлектриков и т.д. Настоящее исследование посвящено получению и исследованию свойств шеелитоподобных соединений на основе CaMoO_4 замещенных иттрием и ниобием.

Целью работы является получение, определение области гомогенности и исследование структурных характеристик твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ и $\text{Ca}_{1-3x}\text{Y}_{2x}\text{MoO}_4$.

Образцы получены твердофазным синтезом в температурном интервале 700-1300 °С. В качестве исходных реагентов использовали Nb_2O_5 , CaCO_3 , Y_2O_3 , MoO_3 .

Синтез проводили по уравнениям:



Для аттестации синтезированных соединений использовали метод РФА. Определен фазовый состав образцов, области существования твердых растворов. Обнаружено, что для $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ при $x > 0.5$ и $x < 0.5$ образуются соединения со структурой фергусонита и шеелита соответственно. Рассчитаны параметры элементарной ячейки твердых растворов, методом лазерного светорассеяния определен размер зерен гомогенных порошков. Проведены денситометрические измерения. Методом импедансной спектроскопии исследованы электропроводящие свойства всех синтезированных составов. Построены температурные и концентрационные зависимости электропроводности.

ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТНОГО ДОПИРОВАНИЯ ТИТАНОМ И ДИОКСИДОМ ТИТАНА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$

Кислов Е.В., Селезнева Н.В., Баранов Н.В.

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

Температура сверхпроводящего перехода T_c объемного образца FeSe составляет 8 К, однако увеличивается до 14.5 К при пятидесятипроцентном замещении селена теллуром в системе $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x = 0.5$). Помимо замещения по подрешеткам железа и халькогена, существенное влияние на свойства может оказывать внедрение атомов кислорода и отжиг в атмосфере кислорода, при котором, как предполагается, происходит деинтеркаляция избыточных атомов железа.

Целью работы являлось изучение влияния совместного допирования титаном и диоксидом титана на фазовый состав, структуру и сверхпроводящие свойства соединения $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Предполагалось, что допирование атомами титана, а также диоксидом титана приведет к структурным изменениям и окажет влияние на сверхпроводящие свойства материалов. Титан был выбран, исходя из предположения, что при внедрении в структуру соединения он не будет иметь собственного магнитного момента.

В настоящей работе методом твердофазного ампульного синтеза были получены поликристаллические образцы системы $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_y(\text{TiO}_2)_y\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ ($y = 0, 0.04, 0.1, 0.3$) и выполнено исследование изменений их фазового состава и структуры сверхпроводящей фазы, а также проведены измерения температурных зависимостей электрического сопротивления. Согласно данным рентгеновского анализа образцы исходного соединения $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ являются двухфазным: помимо сверхпроводящей тетрагональной фазы типа PbO ($P4/nmm$) в них присутствует небольшое количество гексагональной фазы типа NiAs ($P6_3/mmc$). Установлено, что одновременное допирование титаном и диоксидом титана с концентраций $y = 0.04$ и 0.1 приводит к дополнительному фазовому расслоению и образованию еще одной тетрагональной фазы с параметром c бóльшим, чем параметр фазы в исходном соединении. Образец с $y = 0.3$ включает, помимо тетрагональной и гексагональной фаз, небольшое количество оксида титана Ti_2O_3 . Во всех полученных образцах соединений выявлено присутствие тетрагональной фазы типа PbO ($P4/nmm$), проявляющей сверхпроводимость [1].

Измерения температурных зависимостей электросопротивления показали, что переход в сверхпроводящее состояние наблюдается для всех допированных образцов, однако увеличение концентрации титана и диоксида титана приводит к уширению перехода и уменьшению температур начала и конца перехода.

1. Mizuguchi Y., Tomioka F., Tsuda S. et al. Substitution Effects on FeSe Superconductor // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2009. V. 78. P. 074712.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № FEUZ-2020-0054).

**ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННОГО
МОЛИБДАТА ВИСМУТА**

Климова А.В., Михайловская З.А., Буянова Е.С.

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

Работа посвящена исследованию процессов получения и свойств кислородно-ионных проводников на основе молибдата висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$. Матричное соединение содержит колончатые фрагменты $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$, ориентированные вдоль оси y , окруженные кислородно-молибденовыми полиэдрами и изолированными ионами висмута. $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ кристаллизуется в триклинной симметрии, переходя при 310°C в устойчивую моноклинную модификацию, проявляет себя как перспективный одномерный кислородно-ионный проводник. Замещение в рассматриваемом молибдате висмута может привести к стабилизации моноклинной модификации и оптимизации проводящих свойств.

В настоящей работе были получены следующие замещенные молибдаты висмута: $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Sn}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($y \leq 0.7$, $\Delta y = 0.1$); $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Sb}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($y \leq 1.0$, $\Delta y = 0.1$) и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{S}_{3x}\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($y \leq 0.7$, $\Delta y = 0.1$). Образцы получены по стандартной керамической технологии путем гомогенизации и последующего отжига стехиометрических количеств исходных оксидов и солей. Смеси перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора и прессовали в брикеты. Отжиги осуществлялись при температурах 550°C и 890°C . Определение областей существования твердых растворов и их структурную аттестацию осуществляли методом РФА. Были определены области гомогенности твердых растворов: $y \leq 0.3$ для Sn и Sb, $y \leq 0.6$ для S.

В соответствии с результатами РФА расчет параметров элементарной ячейки проводили в моноклинной или триклинной установке. Наблюдается монотонное изменение параметров в рамках твердых растворов одной симметрии.

Электропроводность твердых растворов как основополагающая характеристика кислородно-ионной проводящей керамики изучена методом импедансной спектроскопии на двухконтактной ячейке в диапазоне температур $250\text{--}825^\circ\text{C}$. Исходя из достаточно высоких значений электропроводности замещенных молибдатов висмута, можно утверждать, что исследованные соединения проявляют себя как перспективные электролиты в средней области температур. Наблюдается заметное увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением, зависимость проводимости от температуры линейна и монотонна в интервале средних температур. У замещенных молибдатов висмута отсутствует критический для материала фазовый переход из триклинной полиморфной модификации в моноклинную.

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ BIMEVOX

Козлова А.А., Крылов А.А., Мокрушина А.Г., Емельянова Ю.В., Буянова Е.С.

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

Замещенные ванадаты висмута представляют интерес для создания композитных материалов, так как имеют достаточно высокие значения общей электропроводности при умеренных температурах (порядка 10^{-3} См/см при 773 К). Высокая устойчивость сложнооксидных соединений в широком диапазоне температур и парциального давления кислорода, в сочетании с высокой электропроводностью, которая носит преимущественно кислородно-ионный характер, открывает широкий спектр возможностей для использования этого электролита в электрохимических устройствах, например, в качестве материалов для сенсоров, кислородных мембран, катализаторов, катодов и анодов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ).

Твердые растворы состава $\text{Bi}_4\text{Me}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_{11-\delta}$ (BIMEVOX), где $x = 0.3, 0.5$, $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Nb}$ получены по стандартной керамической технологии. Для получения более полной информации об этих соединениях были использованы такие методы оценки фазового состава и структуры, как рентгенофазовый анализ (РФА) и метод растровой электронной микроскопии (РЭМ). Методом РФА установлено, что образцы кристаллизуются в тетрагональной установке с пространственной группой $I4/mmm$, т.е. отвечают высокотемпературной γ -модификации твердого раствора. Определены параметры элементарной ячейки соединений. Получение композитных материалов осуществляли на основе ванадатов висмута. К порошкам $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-\delta}$ добавляли порошок нано оксида Fe_2O_3 в соотношении 5, 7.5, 10 масс. %. Получение композитов осуществляли путем механического смешения соответствующих соединений. Далее исследуемые порошки перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора. После перетирания порошки подвергались термической обработке при температуре 1073 К. Аттестация образцов проведена при помощи рентгенофазового анализа.

Оценены электрохимические характеристики твердых растворов и композитных материалов методом импедансной спектроскопии. Электропроводность измерена в зависимости от термодинамических параметров среды как функция температуры в диапазоне температур 1073-473 К в режиме нагревания-охлаждения. По данным импедансной спектроскопии получены годографы и построены температурные зависимости общей проводимости для матричных образцов. Для всех исследованных составов наблюдается типичная прямолинейная аррениусовская зависимость проводимости от температуры, характерная для γ -модификации BIMEVOX. Из полученных результатов следует, что твердый раствор состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-\delta}$ имеет более высокую электропроводность по сравнению с $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОКСИДОВ **$\text{Me}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (Me=Ba, Sr)**

Коломиец Е.С., Кузнецова Е.В., Брюзгина А.В., Урусова А.С., Черепанов В.А.

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

Объектами настоящего исследования являются допированные по А-подрешетке кобальтиты бария и стронция общего состава $\text{Me}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (Me=Ba, Sr).

Образцы для исследования $\text{Me}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (Me=Ba, Sr) были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных веществ были использованы оксид диспрозия Dy_2O_3 , карбонат бария BaCO_3 , карбонат стронция SrCO_3 и металлический кобальт. Кобальт предварительно восстанавливали из оксида в токе водорода при 400-600 °С.

Все исходные компоненты для взвешивания предварительно прошли процедуру прокаливания для удаления адсорбированной влаги и газов. Оксид диспрозия Dy_2O_3 , вследствие его высокой гигроскопичности, после прокаливания вынимали из разогретой печи, охлаждали в эксикаторе и взвешивали в закрытых бюксах известной массы.

Навески требуемых исходных компонентов, взятых в соответствующих стехиометрических количествах, растворяли в небольшом избытке разбавленной азотной кислоты при нагревании. Далее к раствору добавляли эквимольное количество глицерина и раствор выпаривали. Обжиг образцов проводили при 1100 °С в течение 120 часов, с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100°/час, или закалкой на комнатную температуру, в зависимости от поставленных задач.

Фазовый состав полученных оксидов определили рентгенографически.

По данным РФА кристаллическая структура $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ существенно зависит от содержания кислорода, т.е. от условий термической обработки. При закалке с 1100 °С была получена фаза $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ с орторомбической элементарной ячейкой.

Кобальтит стронция $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ имеет орторомбическую структуру с параметрами $a=5.461 \text{ \AA}$, $b=15.713 \text{ \AA}$, $c=5.561 \text{ \AA}$ (пр. гр. *Imma*)

Литературные данные о фазовом составе и кристаллической структуре образцов в системе $\text{DyCoO}_{3-\delta} - \text{MeCoO}_{3-\delta}$ (Me=Ba, Sr) сильно различаются между собой или отсутствуют.

Для проверки возможности образования оксидов, состав которых может быть описан общей формулой $\text{Me}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (Me=Ba, Sr), были приготовлены образцы с $x = 0, 0.1, 0.5, 0.9, 1$.

ПОЛУЧЕНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ КОМПОЗИТОВ**НА ОСНОВЕ $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$** *Кочергина Д.Э., Крылов А.А., Буянова Е.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложнооксидные соединения, содержащие висмут, обладают интересным комплексом свойств. Благодаря кислородно-ионной проводимости они могут быть использованы в качестве катализаторов, анодов и катодов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), материалов для сенсоров, кислородных мембран и в качестве твердых электролитов. Одним из таких сложнооксидных соединений является $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, существующий в нескольких полиморфных модификациях: α , β и γ .

Для увеличения кислородно-ионной проводимости $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ванадий замещают катионом другого металла, что приводит к стабилизации высокотемпературной γ -структуры, где все атомы кислорода в ванадиевом октаэдре разупорядочены и включены в диффузионные процессы, что ведет к наибольшей кислородно-ионной проводимости и наименьшей энергии активации. Такие соединения представляют собой семейство твердых электролитов и имеют общее название – VIMEVOX.

Для улучшения функциональных характеристик на основе VIMEVOX создаются композитные материалы. Композиты или композитные материалы формируются из структурообразующей твердой фазы (матрицы или основы) и какого-либо дополнительного компонента. Твердофазным методом синтеза в интервале температур от 673 К до 1073 К получены твердые растворы следующих составов: $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$, $x=0.1 - 0.5$, с шагом 0.1. В качестве исходных соединений взяты оксиды Bi_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 . Аттестация полученных порошкообразных образцов проведена рентгенофазовым анализом. Все составы однофазны. Образцы кристаллизуются в тетрагональной сингонии с пространственной группой $I4/mmm$ ($x = 0.2 - 0.5$) и орторомбической с пространственной группой $Pnnn$ (образец с концентрацией 0.1). Рассчитаны параметры элементарной ячейки соединений. На основе $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ получены композитные материалы, где в качестве второго компонента выступили нано порошки Bi_2O_3 и Fe_2O_3 в количестве 0.5, 5, 10, 15, 20 % от массы матричного сложного оксида. Электропроводность полученных материалов измерена методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур от 1073 К до 473 К. Построены годографы импеданса. Вид годографов меняется при изменении температуры. На высоких температурах заметно начало полукруга, выходящего не из начала координат. С понижением температуры вид годографов меняется на два деформированных полукруга, отвечающих различным вкладам в процесс общей проводимости. По данным импедансной спектроскопии построены температурные зависимости общей проводимости образцов. По наклону зависимостей проведена оценка электрофизических характеристик проводимости.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕГЕНЕРИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

Коюшева М.В., Лакиза Н.В., Пестов А.В.

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

Сорбционное концентрирование с применением хелатообразующих сорбентов обеспечивает как селективное, так и групповое извлечение малых количеств элементов из растворов сложного состава. Данный метод находит широкое применение в анализе различных объектов окружающей среды. Несмотря на существующее разнообразие хелатообразующих сорбентов, работы по улучшению их сорбционных, механических и других характеристик, устранению их недостатков продолжаются и в настоящее время

Объектом исследования настоящей работы является полиэтиленимин (ПЭИ), синтезированный по реакции конденсационной полимеризации.

Исследование сорбционных свойств ПЭИ проводили из аммиачно-ацетатного буферного раствора при совместном присутствии ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} .

Изучение влияния кислотности раствора показало, что исследуемый ПЭИ обладает наибольшей сорбируемостью по ионам меди (II), степень извлечения которой изменяется незначительно во всем исследуемом диапазоне $\text{pH} = 3.5\text{--}8.0$ и составляет $\approx 91\%$. Для остальных ионов металлов степень извлечения увеличивается с уменьшением кислотности раствора, достигает максимального значения в диапазоне $\text{pH} = 7.0\text{--}8.0$, а затем для ионов цинка (II) и кобальта (II) снова уменьшается. Сравнение сорбционных зависимостей для регенерированного ПЭИ и исходного [1], показывает, что после регенерации наблюдаются идентичные сорбционные кривые для всех ионов тяжелых металлов.

Кинетические кривые, полученные при значении $\text{pH} = 7.5$, соответствующему наибольшей сорбируемости ионов токсичных металлов, показывают, что в первые 10 минут контакта фаз происходит значительная сорбция. Равновесие в системе достигается в течение 120 мин. Для установления стадии сорбции, контролирующей сорбционный процесс, интегральные кинетические кривые были обработаны по линейным формам моделей диффузионной (модели внешней и внутренней диффузии) и химической (модели псевдопервого, псевдовторого порядков и Еловича) кинетики. Полученные коэффициенты корреляции свидетельствуют о том, что кинетика сорбции токсичных металлов ПАА описывается моделью псевдовторого порядка.

1. Бугрышева А.Ю., Лакиза Н.В., Пестов А.В. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл. XXVI Рос. молодеж. науч. конф., Екатеринбург, 27–29 апр. 2016 г. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. С. 110–111.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4\pm\delta}$

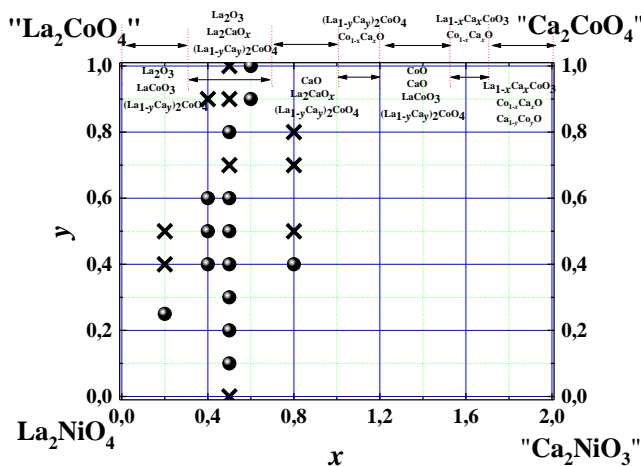
Кудашева Е.В., Боровитин Д.С., Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.

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

Целью настоящей работы является исследование изобарно-изотермического сечения “ La_2CoO_4 ”–“ Ca_2CoO_4 ”–“ Ca_2NiO_3 ”– La_2NiO_4 диаграммы состояния квазичетвертной системы $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \frac{1}{2}\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{NiO}$ при 1100 °С на воздухе. Образующиеся в данной системе твердые растворы $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ могут быть перспективны в качестве катодных материалов ТОТЭ.

Синтез образцов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ осуществляли через разложение цитратно-нитратных прекурсоров с конечной температурой отжига 1100 °С. В качестве исходных веществ использовали карбонат кальция CaCO_3 (ч.д.а.), нитрат лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), ацетат никеля $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), оксид кобальта Co_3O_4 (ч.), который восстанавливали до металлического в среде водорода при 600 °С.

Фазовый состав образцов определяли методом РФА с помощью программы «Match!». На изобарно-изотермическом сечении “ La_2CoO_4 ”–“ Ca_2CoO_4 ”–“ Ca_2NiO_3 ”– La_2NiO_4 диаграммы состояния квазичетвертной системы $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \frac{1}{2}\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{NiO}$ нанесены однофазные твердые растворы $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4\pm\delta}$, кристаллизующиеся в пр. гр. $I4/mmm$, в виде точек, и неоднородные – в виде крестов (см. рисунок). Для всех однофазных образцов были уточнены структурные параметры с помощью программы «FullProf», построены и объяснены концентрационные зависимости параметров кристаллической структуры.



Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния квазичетвертной системы “ La_2CoO_4 ”–“ Ca_2CoO_4 ”–“ Ca_2NiO_3 ”– La_2NiO_4 при 1100 °С на воздухе: точка – однофазный образец; крестик – неоднородный образец

**СОСТАВ, СТРУКТУРА И ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА
ВАНАДИЕВОСУРЬМЯНЫХ КИСЛОТ***Лавринцов И.Н., Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А.*Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Полисурьмяная кислота (ПСК) состава $H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$, $1 \leq n \leq 4$ кристаллизуется в структурном типе пирохлора (пр.гр.симм. $Fd3m$) и имеет перспективы применения в качестве ионообменника. Изовалентное замещение в ПСК части ионов Sb^{+5} на V^{+5} может привести к повышению селективности по отношению к однозарядным металлам. В связи с этим целью работы являлся синтез ванадиево-сурьмяных кислот (ВСК) состава $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$, исследование структуры и кинетики ионного обмена H^+/Na^+ в ВСК.

Синтез образцов проводили методом соосаждения, путем добавления раствора ванадата натрия к раствору треххлористой сурьмы, предварительно окисленной азотной кислотой. Остаточное содержание ванадия в маточных растворах определяли методом оксидиметрического титрования, что позволило установить брутто-состав соединений. РФА образцов проводили методом порошка на дифрактометре ДРОН-3М (фильтр. $CuK\alpha$ – излучение). Размер частиц определяли путем просеивания через сита, размер фракции составил 50 мкм. Для исследования кинетики ионного обмена H^+/Na^+ к водной суспензии образца одинаковыми порциями (0,2 мл) добавляли раствор $NaOH$ (0,60 н) и фиксировали изменение рН с помощью рН-метра Мультигест ИПЛ-103.

Согласно данным РФА, синтезированные образцы кристаллизуются в структурном типе пирохлора, при этом наблюдается уменьшение параметра кристаллической решетки с увеличением количества ванадия в образцах ВСК. В качестве объекта исследования для изучения кинетических характеристик был выбран образец $H_2Sb_{1.56}V_{0.44}O_6 \cdot nH_2O$. Начальное значение рН водной суспензии составляло 2,10. Добавление порции щёлочи приводило к резкому возрастанию рН, которое с течением времени уменьшалось и выходило на постоянные значения. На рентгенограмме Na-формы образца количество и положение рефлексов не изменялось, однако наблюдалось уменьшение интенсивности нечетных рефлексов. По-видимому, ионы Na^+ статистически располагались в гексагональных каналах кристаллической решётки. С учетом добавленного количества щёлочи и времени ионного обмена, смогли определить коэффициент взаимодиффузии в приближении модели Бойда для гомогенного зерна.

Согласно полученным данным, величина ионообменной емкости при обмене H^+/Na^+ в $H_2Sb_{1.56}V_{0.44}O_6 \cdot nH_2O$ составила 3,6 мг-экв/г, а коэффициент взаимодиффузии H^+/Na^+ - $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, что меньше таких же параметров у ПСК. Вероятно, введение V^{+5} приводит к уменьшению размера гексагонального канала структуры типа пирохлора, что затрудняет транспорт ионов H^+ и Na^+ .

Исследование выполнено при поддержке Фонда поддержки молодых ученых ФГБОУ ВО "ЧелГУ".

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Nd}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ *Легонькова В.С., Аксенова Т.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Многокомпонентные твердые растворы на основе кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов являются объектом многочисленных исследований в связи с возможностью их практического применения в различных областях техники в качестве электродов твердооксидных топливных элементов, кислородных мембран, катализаторов и т.д.

Твердые растворы общего состава $\text{Nd}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.0 \leq y \leq 1.0$ были получены по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных компонентов для синтеза использовали оксид Nd_2O_3 (НО-Л), карбонат BaCO_3 (ос.ч.), оксалат $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) и металлический кобальт. Металлический кобальт получали восстановлением оксида Co_3O_4 при 673–973 К в токе водорода. Заключительный отжиг проводили при 1373 К на воздухе в течение 120 часов с последующей закалкой образцов на комнатную температуру. Скорость охлаждения образцов при этом достигала 400–500 град/мин.

Фазовый состав синтезированных образцов контролировали методом рентгеновской порошковой дифракции. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «freak». Уточнение структурных параметров анализируемых сложных оксидов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «Fullprof».

Установлено, что частичное замещение кобальта на железо приводит к образованию твердых растворов $\text{Nd}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ в интервале составов $0.1 \leq y \leq 0.9$. Рентгенограммы однофазных сложных оксидов $\text{Nd}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ были проиндексированы в рамках перовскитоподобной орторомбической ячейки (пр. гр. *Pbnm*). Для всех однофазных образцов из рентгенографических данных были рассчитаны параметры элементарных ячеек и уточнены координаты атомов в кристаллической решетке.

Установлено, что введение железа в позицию кобальта в $\text{Nd}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ приводит к монотонному увеличению параметров и объема элементарной ячейки. Такая зависимость может быть объяснена с точки зрения размерных эффектов. Замещение ионов кобальта ($r_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}} = 0.75/0.67 \text{ \AA}$) большими по размеру ионами железа ($r_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}} = 0.785/0.725 \text{ \AA}$), приводит к постепенному увеличению длины связи В-О и, как следствие, к увеличению параметров элементарной ячейки.

На рентгенограмме образца номинального состава $\text{Nd}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3$ зафиксированы рефлексы, относящиеся к кобальтитам NdCoO_3 и $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Состав $\text{Nd}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ в равновесии содержал твердый раствор $\text{Nd}_{0.55}\text{Ba}_{0.45}\text{FeO}_{3-\delta}$ и NdFeO_3 .

**СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ BiNbO_4 ,
ЗАМЕЩЕННОГО МОЛИБДЕНОМ**

Локоцкова А.П.⁽¹⁾, Левина А.А.⁽¹⁾, Петрова С.А.⁽²⁾, Буянова Е.С.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт металлургии УрО РАН

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

В настоящее время в ходе активного развития науки и техники поиск перспективных материалов, обладающих высокой проводимостью, не теряет своей актуальности. Кроме высоких значений электропроводности они должны быть устойчивы к различным условиям среды. Среди таких материалов можно выделить различные сложные оксиды. Благодаря своим свойствам они находят широкое применение в качестве составных частей топливных элементов, электролитов мембран и т.д.

Сложные оксиды на основе ниобата висмута BiNbO_4 привлекают внимание в плане теоретических и экспериментальных исследований. Для совершенствования их функциональных характеристик производят замещение катионной и анионной подрешеток. В настоящей работе изучено влияние на структуру и свойства ниобата висмута такого допанта как Мо.

Целью данной работы является получение замещенных ниобатов висмута состава $\text{BiNb}_{1-y}\text{Mo}_y\text{O}_4$ ($y=0-0.1$, $\Delta y=0.02$), изучение их кристаллической структуры и электропроводящих свойств.

Твердые растворы были синтезированы по стандартной керамической технологии в несколько стадий. В качестве исходных компонентов были взяты Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , MoO_3 . Синтез проводили в интервале температур 650-1000°C. После каждой стадии синтеза проводили промежуточные перетирания, фазовый состав контролировали методом РФА. В серии $\text{BiNb}_{1-y}\text{Mo}_y\text{O}_4$ для образцов с соотношением $y=0.02-0.1$ наряду с основной фазой BiNbO_4 , имеющей орторомбическую структуру (пр. гр. *Pnna*), сформировалась дополнительная фаза Bi_2MoO_6 орторомбической модификации (пр. гр. *Smca*).

Рассчитаны параметры элементарной ячейки твердых растворов $\text{BiNb}_{1-y}\text{Mo}_y\text{O}_4$. Наблюдается линейный характер зависимости от состава. Оценен размер частиц полученных порошков и КТР спеченных материалов. Электропроводность образцов как функция температуры исследована в диапазоне температур 850-300 °C в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии. Оценены параметры импеданса, подобраны эквивалентные схемы ячеек для различных температурных областей. По данным импедансной спектроскопии построены температурные и концентрационные зависимости общей проводимости образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-00921.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ КАК КАТОДОВ ДЛЯ ТОТЭ*Максимчук Т.Ю.⁽¹⁾, Русских О.В.⁽¹⁾, Пикалова Е.Ю.^(1,2),**Пикалов С.М.⁽³⁾, Филонова Е.А.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽³⁾ Институт металлургии УрО РАН

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

В последнее время активно исследуются материалы со структурой слоистого перовскита A_2BO_4 , обладающих смешанной проводимостью на основе никелатов РЗЭ $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Nd, Pr$), которые являются перспективными материалами для катодов ТОТЭ, работающих в среднем температурном интервале. В настоящий момент все большее внимание уделяется оксидам $Ln_2NiO_{4+\delta}$, одновременно допированным по подрешеткам РЗЭ и никеля.

В данной работе проведено исследование по изучению возможности Cu-допирования в Ni-позиции оксида $Nd_{1.6}Ca_{0.4}NiO_{4+\delta}$ ($x = 0.0-0.4$) и выявлению факторов, влияющих на функциональные свойства данных материалов.

Синтез сложных оксидов общего состава $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ осуществляли методом пиролиза глицерин-нитратных композиций. Изучение механизма пиролиза проводили посредством определения температуры горения реакции и измерения генерирующихся зарядов (ИПЭП-1, ИК-термометр Testo 835). Фазовый состав $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ определяли методом рентгеновской дифракции (ДРОН-6). Определение абсолютного содержания кислорода в образцах осуществляли на воздухе с помощью термогравиметрических исследований (NETZSCH STA 449F3) и методом потенциометрического титрования (титратор Аквилон АТП-02). Термическое расширение изучали дилатометрическим методом (DIL 402 C Netzsch) и с помощью высокотемпературных рентгеновских исследований. Измерение проводимости проводили четырехзондовым методом с помощью автоматической системы Zirconia-318. Изучение химической совместимости образцов $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ ($x = 0.0; 0.2; 0.4$) с рядом оксидных материалов проводили методом контактных отжигов.

Установлено, что с увеличением Cu-допирования увеличивается электропроводность. Установлено, что образцы $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ являются сверх-стехиометричными и химически совместимыми с рядом кислород- и протон-проводящих электролитов. Сделан вывод, что по термическим свойствам оксиды $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ являются перспективными материалами для катодов твердооксидных топливных элементов.

Исследования проведены в рамках выполнения базовой части государственного задания Министерства науки и высшего образования (FEUZ-2020-0052) и при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 19-03-00230).

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

 $\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{48-\delta}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$)

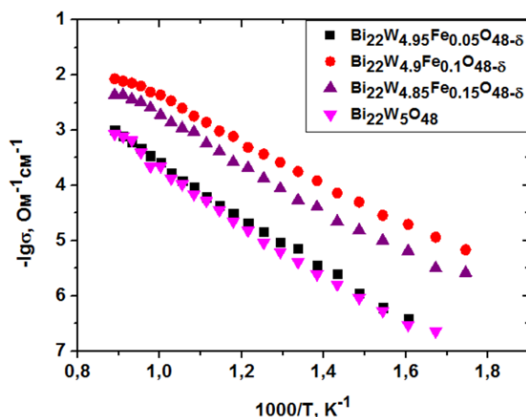
Маякова А.С., Каймиева О.С., Буянова Е.С.

Уральский федеральный университет

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

В последнее время большое число исследований посвящено поиску новых твердотельных мембран электрохимических устройств. Такие материалы должны обладать высокими значениями как ионной, так и электронной составляющей проводимости. Вольфраматы висмута с кубической структурой флюорита являются хорошими кислородно-ионными проводниками при 700-1000°C. При замещении позиций вольфрама в кристаллической решетке катионами 3d металлов, такими как железо, марганец, и кобальт, возможно увеличение вклада электронной проводимости в общую электропроводность за счет их переменной степени окисления. Поэтому целью настоящей работы является получение, исследование структуры и физико-химических свойств вольфраматов висмута с общей формулой $\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{48-\delta}$ (где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; $x=0-0.2$, $\Delta x=0.05$).

Образцы синтезированы твердофазным методом. В качестве исходных соединений использовали оксиды соответствующих металлов (Bi_2O_3 , WO_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4) в стехиометрических количествах. Отжиг полученных смесей проводили в печи в течение 8 часов в температурном интервале 600-1000°C с закалкой после последней стадии отжига. По результатам рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение) все образцы обладают кубической структурой (пр. гр. $Fm-3m$). Рассчитаны параметры элементарной ячейки и построены их концентрационные зависимости. 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 (см. рисунок).



Температурные зависимости электропроводности $\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{48-\delta}$

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ
ФЕРРОБОРАТОВ $\text{Sr}_6\text{MFe}(\text{BO}_3)_6$ (M=Nd, Sm)**

Меленцова А.А.^(1,2), Волкова Н.Е.⁽¹⁾, Зубков В.Г.⁽²⁾, Черепанов В.А.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

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

Семейство боратов $\text{LnM}_3(\text{BO}_3)_6$ последнее время достаточно подробно исследуется, поскольку они проявляют интересные оптические свойства, структурные и магнитные фазовые переходы. Кроме того, бораты доломитового типа $\text{LnM}(\text{BO}_3)_2$ (Ln=Y, M=Cr), имеющие слоистую структуру, состоящую из октаэдров LnO_6 и CrO_6 , проявляют антиферромагнитные свойства при низких температурах. В рамках данной работы проведен синтез ферроборатов состава $\text{A}_6\text{MM}'(\text{BO}_3)_6$, где A=Sr, M=Nd, Sm, M'=Fe с 5 и 10% избытком борной кислоты и исследования их люминесцентных свойств ферроборатов состава $\text{Sr}_6\text{MFe}(\text{BO}_3)_6$ (M=Nd, Sm).

Образцы $\text{Sr}_6\text{LnFe}(\text{BO}_3)_6$, где (Ln= Nd, Sm) были синтезированы по твердофазной технологии со стехиометрическим количеством борной кислоты и с добавлением 5% и 10% избытка H_3BO_3 по массе. Согласно данным РФА однофазными были получены оксиды с 10% избытком H_3BO_3 . Рентгенограммы однофазных образцов $\text{Sr}_6\text{LnFe}(\text{BO}_3)_6$ были обработаны в рамках гексагональной ячейки пространственной группы R-3. Для всех составов рассчитаны параметры ячейки

Были изучены оптические свойства соединений $\text{Sr}_6\text{LnFe}(\text{BO}_3)_6$ (Ln=Nd, Sm). Из анализа спектров поглощения и люминесценции можно сделать вывод, что излучение образцов обусловлено не только межуровневыми переходами ионов редкоземельных элементов, но и переходами ионов железа. Спектры поглощения свидетельствуют о гигроскопичности образцов, так как наблюдаются характерные пики в ИК-области.

Большая ширина пиков при частотах характерных для электронных переходов Sm и Nd обусловлена наличием 3d элемента, для которого характерно образование локальных уровней. В результате этого появляется электронный вклад, что уменьшает люминесценцию и увеличивает поглощательную способность вещества.

Из поглощательных спектров не удалось установить ширину запрещенной зоны, так как не наблюдался край собственного поглощения света в доступном диапазоне длин волн, однако она не меньше 5 эВ.

Пики на спектрах излучения, полученных для соединений $\text{Sr}_6\text{LnFe}(\text{BO}_3)_6$ (Ln=Nd, Sm), имеют небольшую интенсивность, что свидетельствует о перенасыщенности образцов, то есть избыточном содержании РЗЭ.

ПОЛУЧЕНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{W}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_4$ И $\text{Ca}_{(1-3x)}\text{Y}_{2x}\text{WO}_4$

Мендецкая О.Д.⁽¹⁾, Михайловская З.А.^(1,2), Буянова Е.С.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

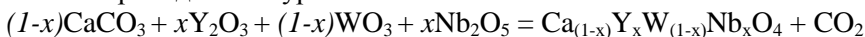
⁽²⁾ Институт геологии и геохимии УрО РАН

620016, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

Шеелитоподобные соединения отвечают общей формуле ABO_4 . Они весьма разнообразны по составу и могут проявлять самые разные физико-химические свойства, такие как ионная проводимость, люминесценция, могут применяться как фотокатализаторы, СВЧ-диэлектрики, материалы для лазеров и сцинтилляторов. Основной идеей настоящей работы является синтез и аттестация сложнооксидных материалов, которые являются синтетическими аналогами шеелита CaWO_4 , а именно получение и исследование свойств соединений системы шеелит – фергусонит, встречающейся в природных минеральных образцах, а также синтетического шеелита CaWO_4 , при замещении позиции кальция атомами иттрия по катион-дефицитному механизму.

Целью работы является получение, определение областей гомогенности и исследование структурных характеристик и свойств сложных оксидов $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{W}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_4$ и $\text{Ca}_{(1-3x)}\text{Y}_{2x}\text{WO}_4$. Образцы получены твердофазным синтезом в температурном интервале 700-1300 °С. В качестве исходных реагентов использовали Nb_2O_5 , CaCO_3 , Y_2O_3 , WO_3 .

Синтез проводили по уравнениям:



Фазовый состав полученных образцов контролировали методом РФА. Определены области существования твердых растворов. Обнаружено, что для $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{W}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_4$ при $x > 0.5$ и $x < 0.5$ образуются соединения со структурой фергусонита и шеелита соответственно. Рассчитаны параметры элементарной ячейки твердых растворов, методом лазерного светорассеяния определен размер зерен полученных порошков. Проведены денситометрические измерения. Методом импедансной спектроскопии исследована общая электропроводность всех образцов. Построены температурные и концентрационные зависимости электропроводности.

**АТТЕСТАЦИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ VIMEVOX И НАНОПОРОШКОВ Bi_2O_3 , Fe_2O_3** *Мокрушина А.Г., Крылов А.А., Емельянова Ю.В., Буянова Е.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Образцы семейства VIMEVOX состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ (BIFEVOX) и $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-\delta}$ (BINBVOX), где $x=0.3, 0.5$, получены по стандартной керамической технологии. Аттестация образцов проведена при помощи рентгенофазового анализа (РФА). Образцы кристаллизуются в тетрагональной сингонии с пространственной группой $I4/mmm$, т.е. отвечают высокотемпературной γ -модификации твердого раствора. Определены кристаллографические характеристики соединений. Композитные материалы на основе замещенных ванадатов висмута BIFEVOX, BINBVOX получали путем механического смешения и дальнейшего отжига исходных компонентов в определенных массовых соотношениях. Нанопорошки оксидов Fe_2O_3 и Bi_2O_3 выступали в качестве второго компонента композита. Методом РФА проведена проверка химической совместимости компонентов композита и показано, что оксид висмута частично достраивает решетку VIMEVOX. Оксид железа не вступает во взаимодействие с VIMEVOX. В качестве дополнительного метода оценки фазового и элементного состава композитов была использована растровая электронная микроскопия (РЭМ) с возможностью энергодисперсионного микроанализа, подтвердившая результаты РФА.

В качестве базовых характеристик полученных композитов исследованы их фотокаталитические и электрохимические свойства.

По результатам исследований были построены зависимости степени превращения родамина-В от времени воздействия излучения при использовании фотокатализаторов: Fe_2O_3 , $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$, $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ с добавкой 2.5% Fe_2O_3 и соответствующие кинетические кривые. Происходит модификация фотокаталитических свойств. Для композитов наблюдается обратный композиционный эффект.

Оценены электрохимические характеристики твердых растворов и композитных материалов методом импедансной спектроскопии. Электропроводность измерена в зависимости от термодинамических параметров среды как функция температуры в диапазоне температур 1073-473 К в режиме охлаждения. По данным импедансной спектроскопии построены температурные зависимости общей проводимости матричных образцов. Общий вид полученных зависимостей в Арениусовских координатах типичен для семейства VIMEVOX. Из полученных результатов следует, что композиты с концентрацией нанooksида $x \leq 10\%$ имеют увеличенную проводимость в сравнении с матричным соединением, что можно объяснить наличием композитного эффекта.

**ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ LaNbO_4 ,
ЗАМЕЩЕННОГО КАЛЬЦИЕМ И ВАНАДИЕМ**

Муфлиханова Л.Р.⁽¹⁾, Левина А.А.⁽¹⁾, Петрова С.А.^(1,2), Буянова Е.С.⁽¹⁾

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

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

Сложные оксиды обладают уникальным набором физико-химических свойств. Они могут проявлять ионную или смешанную ионно-электронную проводимость, являясь за счет этого перспективными материалами для использования в качестве электролитов мембран электрохимических сенсоров, газоразрядных мембран и конверторов, компонентов топливных элементов, каталитических материалов и т.д.

Интересным объектом исследования являются соединения, отвечающие общей формуле $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$, где Ln = редкоземельный элемент (РЗЭ), М = пятивалентный металл (V, Nb). Замещение катионов в сложных оксидах типа $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$ осуществляется с целью модифицирования проводящих свойств и может быть реализовано по двум механизмам: замещение в подрешетку А (редкоземельного элемента); замещение в подрешетку В (пятивалентного катиона).

Целью данной работы является получение твердых растворов на основе LaNbO_4 состава $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-\delta}$ ($x=0-0.05$, $\Delta x=0.025$, $y=0-0.3$, $\Delta y=0.1$)

Твердые растворы синтезированы по стандартной керамической технологии в несколько стадий с использованием стехиометрических количеств CaCO_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 , V_2O_5 . Образцы в виде брикетов подвергали отжигу при температурах 650–1000°C. Контроль фазового состава осуществляли методом РФА.

Во всей исследованной области концентраций образуются твердые растворы на основе ниобата лантана LaNbO_4 , кристаллизующиеся в моноклинной модификации (пр. гр. $I2/a$), либо тетрагональной модификации (пр. гр. $I41/a$). В области $x=0-0.05$, $y=0.2-0.3$ образуется моноклинная фаза LaVO_4 (пр. гр. $P21/n$).

Рассчитаны параметры элементарной ячейки всех соединений серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-\delta}$. Наблюдается линейный характер зависимости от состава. Оценен размер частиц полученных порошков и КТР полученных спеченных материалов. Электропроводность образцов как функция температуры исследована в диапазоне температур 850–300 °С в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии. По данным импедансной спектроскопии построены температурные и концентрационные зависимости общей проводимости образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-00921.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ CaMoO_4 И SrMoO_4 , ДОПИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ И ВАНАДИЕМ

Никитина А.А., Михайловская З.А., Буянова Е.С.

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

В настоящее время материалы со структурой шеелита (CaWO_4) широко применяются в технике, что обеспечивается полифункциональностью их свойств, допускающих изготовление из них самых различных изделий, и морфологическим разнообразием порошков и керамики, позволяющих применять высокотехнологичные методы в процессах их изготовления. Так, среди шеелитоподобных соединений есть лазерные материалы, люминофоры, фотокатализаторы, СВЧ-диэлектрики, ионные проводники.

Данная работа посвящена шеелитоподобным соединениям на основе SrMoO_4 и CaMoO_4 , замещенных висмутом или висмутом и ванадием и проявляющим диэлектрические и фотокаталитические свойства.

В настоящей работе синтезированы и исследованы составы: $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{O}_4$ ($x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.05$); $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ ($x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.05$); $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{V}_y\text{O}_4$ ($x \leq 0.4$, $\Delta x = 0.05$, $y \leq 0.2$, $\Delta y = 0.05$); $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ ($x \leq 0.9$, $\Delta x = 0.1$); $\text{Ca}_{1-y-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{0.5y}\text{V}_y\text{O}_4$ ($x \leq 0.4$, $\Delta x = 0.1$, $y \leq 0.3$, $\Delta y = 0.1$); $\text{Sr}_{1-y-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{0.5y}\text{V}_y\text{O}_4$ ($x \leq 0.4$, $\Delta x = 0.1$, $y \leq 0.3$, $\Delta y = 0.1$); $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ ($x = 0.2$); $\text{Bi}_{0.7}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$; $\text{Bi}_{5/6}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$; $\text{Bi}_{29/38}\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_4$; $\text{Ca}_{0.3}\text{Bi}_{0.35}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$.

Образцы синтезировались по стандартной керамической технологии в три стадии. Температура повышалась ступенчато в диапазоне 823–923К через каждые 50К с выдержкой на каждой стадии 10 часов. После каждой стадии синтеза проводили промежуточные перетирания, фазовый состав контролировали методом РФА.

В данной работе определены концентрационные границы областей гомогенности и границы существования полиморфных модификаций. Рассчитаны рентгеноструктурные характеристики замещенных молибдатов стронция и кальция. Проведен денситометрический анализ образцов, показано соответствие теоретической рентгеновской и экспериментально определенной плотности. Получены колебательные спектры соединений методами ИК и КР, установлен характер смещения полос поглощения. Изучена морфология и состав поверхности брикетов и порошков методами растровой электронной микроскопии и лазерного светорассеяния, установлено, что размер частиц порошков лежит в пределах 0.1–20 мкм. Электропроводность сложных оксидов исследована методом импедансной спектроскопии. С ростом концентрации допантов наблюдается модификация электропроводящих свойств сложных оксидов. Аттестованы диэлектрические характеристики порошков и керамики материалов в СВЧ-диапазоне.

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И АТТЕСТАЦИЯ
СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Fe}_3\text{Ti}_4(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_8$** *Носовец В.С., Шерокалова Е.М.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Халькогениды переходных металлов MX со стехиометрическим составом 1:1 обладают гексагональной слоистой структурой типа NiAs . При понижении содержания атомов переходных металлов образуются нестехиометрические соединения M_{1-x}X , которые можно отнести к твердым растворам вычитания. В области от состава MX ($x = 0$) до MX_2 ($x = 0.5$) существуют промежуточные соединения со следующими соотношениями метал/халькоген: $7/8$, $5/6$, $3/4$, $2/3$ и $5/8$. Для этих соединений характерно наличие вакансий в металлических слоях, а также образование разных сверхструктур в результате упорядочения вакансий и M атомов. В зависимости от выбора металла M и халькогена X в соединениях возможна реализация различных магнитных состояний от парамагнетизма Паули до ферро- и антиферромагнитного упорядочений. Значительное влияние на физические свойства оказывают условия синтеза соединений.

Поликристаллические соединения $\text{Fe}_3\text{Ti}_4(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_8$ получены методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах. Аттестация фазового состава и кристаллической структуры на каждом этапе синтеза соединений производилась при помощи метода порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8 Advance. Температурные зависимости намагниченности получены с помощью вибромагнетометра Lake Shore VSM 7407 в температурном интервале 300 К – 1000 К.

В ходе работы были получены материалы как по одностадийной методике синтеза, так и по трехстадийной. Установлено, что в первом случае получить однофазные материалы не удалось, оставалось порядка 2-5 % непрореагировавшего железа. В результате трёхстадийного синтеза были получены соединения системы $\text{Fe}_3\text{Ti}_4(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_8$, образующие непрерывный ряд твёрдых растворов. Анализ дифракционных картин показал, что все соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии и описываются пространственной группой $\text{I } 12/m1$ (структурный тип Cr_3S_4). Структура соединений является сверхструктурой 2C халькогенида MX с параметрами $(\sqrt{3}a_0 \times b_0 \times 2c_0)$, которая формируется в результате упорядочения атомов железа и вакансий в катионной подрешетке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № FEUZ-2020-0054).

СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОВ $\text{La}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{MnO}_{3\pm y}$ (M – Li-Cs), ПОЛУЧЕННЫХ В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ С ГЕНЕРИРОВАНИЕМ ЗАРЯДОВ*Пермякова А.Е., Русских О.В., Остроушко А.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Перовскитоподобные сложные оксиды (СО), например, манганит лантана, находят применение как компоненты различных устройств: твердооксидных топливных элементов, источников кислорода, сенсоров, термokatалитических систем и пр. Это обусловлено их каталитическими, магнитными, электротранспортными свойствами. Допирование щелочными металлами перспективно для повышения каталитической активности при окислении углеродсодержащих веществ.

Методом пиролиза полимерно-солевых композиций (ПСК) был получен ряд СО соединений, имеющих общую формулу $\text{La}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{MnO}_{3\pm y}$ (M = щелочной металл). Готовили композиции, содержащие нитраты соответствующих металлов и органический компонент в стехиометрическом соотношении или при двукратном избытке последнего. Для изучения влияния условий синтеза на свойства СО, в качестве органического компонента использовали поливиниловый спирт, поливинилпирролидон и глицин. Стехиометрическое соотношение было рассчитано по реакции горения с образованием азота, воды и углекислого газа в качестве газообразных продуктов реакции.

Было изучено влияние состава ПСК на характеристики процессов горения – температуру, интенсивность возникновения разности потенциалов, состав пиролизических газов. Возникновение разности потенциалов приводит к взаимному отталкиванию наночастиц (20-100 нм) образующегося СО, влияет на формирование морфологии как самих частиц и их размеров, удельную поверхность, так и на возможность образования более плотного контакта с сажистыми частицами при катализе. Зависимости для Li (отличающегося координационным числом) имели отклонения от общих закономерностей свойство – состав.

Определен фазовый состав образцов, рассчитаны параметры элементарной ячейки и ее объем (пр.гр. R-3c), удельная поверхность, гранулометрический состав, морфология поверхности, выявлена зависимость от состава ПСК, старения катализатора при эксплуатации. Каталитическая активность оценена по окислению «реальной» сажи кислородом воздуха (четырёхкратный избыток катализатора, плотный контакт).

Введение ионов щелочного металла повышает каталитическую активность манганита лантана. Обнаружена корреляция зависимостей каталитической активности и термической устойчивости карбонатов щелочных металлов от их ионного радиуса, что может указывать на механизм каталитического окисления сажи через образование неустойчивых карбонат-подобных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ – грант № 19-03-00230_a и Программы повышения конкурентоспособности УрФУ (соглашение № 02.A03.21.0006).

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ХАЛЬКОГЕНИЗАТОРА НА ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ PbSe

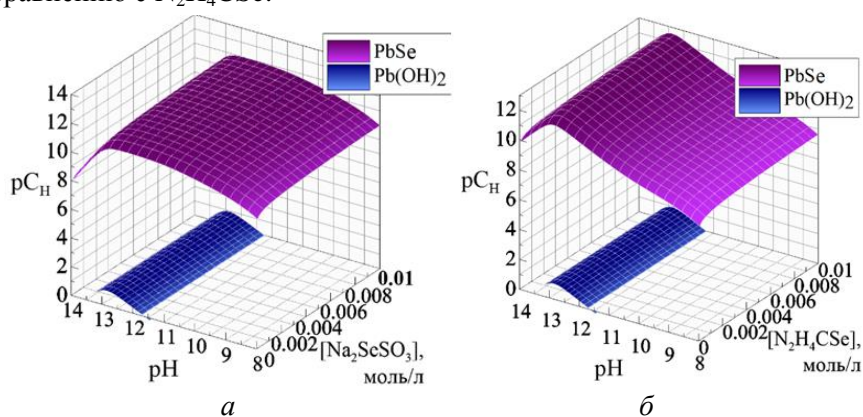
Поздин А.В.⁽¹⁾, Бельцева А.В.⁽¹⁾, Маскаева Л.Н.^(1,2)

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

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

Гидрохимическое осаждение твердой фазы PbSe из водных растворов представляет взаимодействие между солью металла и халькогенизатором. Препараторами ионов свинца служат его водорастворимые соли – нитрат либо ацетат. В качестве халькогенизатора можно использовать любое соединение, которое в водном растворе диссоциирует с образованием ионов Se^{2-} . Основным требованием, предъявляемым к селенизатору, является низкая скорость диссоциации и поставка селенид-ионов в зону реакции. К таким соединениям относят селеномочевину $\text{CSe}(\text{NH}_2)_2$ и селеносульфат натрия Na_2SeSO_3 .

Используя подход, предложенный на кафедре физической химии УрФУ, нами проведена термодинамическая оценка влияния природы халькогенизатора на возможность химического осаждения твердой фазы PbSe из реакционных систем « $\text{PbAc}_2 - \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{Na}_2\text{SeSO}_3$ » и « $\text{PbAc}_2 - \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}$ ». На рисунке приведены результаты расчета ионных равновесий в обсуждаемых системах. Концентрационные области, заключенные между поверхностями, отвечающими образованию PbSe (верхние) и $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (нижние), соответствуют прогнозируемому образованию одной твердой фазы PbSe. В области pH, ограниченной поверхностью, принадлежащей $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и PbSe, происходит их совместное осаждение. Повышение концентрации Na_2SeSO_3 обеспечивает образование PbSe при меньшей минимальной концентрации соли металла по сравнению с $\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}$.



Граничные условия образования труднорастворимых фаз PbSe и $\text{Pb}(\text{OH})_2$ от pH среды и концентраций Na_2SeSO_3 (а) и $\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}$ (б)

ЭЛЕКТРОННАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Cr_xZrTe_2

*Постников М.С.^(1,2), Шкварин А.С.⁽¹⁾, Титов А.А.⁽¹⁾,
Шкварина Е.Г.⁽¹⁾, Титов А.Н.^(1,2)*

⁽¹⁾ Институт физики металлов УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 18

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

Слоистые дихалькогениды переходных металлов представляют собой последовательность двумерных слоев с интересными свойствами в зависимости от типа переходного металла и халькогена. Атомы внутри слоя связаны более сильно, чем эти слои между собой, что дает возможность обратимого внедрения различных атомов или молекул в межслоевое пространство (интеркаляции).

Исследование электронной структуры систем Cr-TiX_2 , $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ обнаружило два важных факта: состояния хрома расположены непосредственно на уровне Ферми или вблизи него; и они спиново поляризованы с величиной расщепления спиновых подзон ~ 1 эВ. В TiSe_2 и TiTe_2 щель между зоной проводимости и валентной зоной отсутствует. Это приводит к тому, что спиново поляризованные состояния Cr залегают на фоне состояний Ti и халькогена. А в соединениях ZrSe_2 и ZrTe_2 есть щель на уровне Ферми и интеркаляция хрома в такие решетки может обеспечить полную спиновую поляризацию состояний на уровне Ферми при условии попадания $\text{Cr}3d$ -состояний непосредственно на уровень Ферми.

Образцы системы Cr_xZrTe_2 были синтезированы в интервале $0 \leq x \leq 0.3$ из заранее подготовленного ZrTe_2 и металлического хрома. Необходимое количество элементов спекали при температуре 1000 °C в течение 7 дней в герметичных кварцевых ампулах, вакуумированных до 10^{-5} торр. Затем ампулы вскрывали, образцы перетирали, прессовали, снова помещали в кварцевые ампулы и отжигали для гомогенизации в тех же условиях.

Кристаллическая структура уточнялась в программном пакете GSAS. Эксперименты по изучению электронной структуры были произведены на линии VASН синхротрона Elettra, Trieste.

Как следует из структурных данных подрешетка интеркаланта балансирует между заполнением окта- и тетра-позиций. Формирование сверхструктуры стабилизирует заполнение окта-позиций. При этом упорядочение хрома сопровождается гибридизацией орбиталей $\text{Zr}4d$ и $\text{Te}4p$ атомов, координирующих интеркалированный хром. Это, наряду с увеличенным по сравнению с интеркалатами на основе дихалькогенидов титана расстоянием между атомами хрома в структурном фрагменте упорядочения, позволяет сохранить спиновое расщепление $\text{Cr}3d$ -состояний вблизи уровня Ферми. И скорее всего спиновое расщепление сохранится и при более высоких концентрациях хрома.

Работа выполнена в рамках Государственного задания «Спин» Г.р. № АААА-А18-118020290104-2. Синтез образцов выполнен в рамках проекта РФФ № 17-73-10219.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ ВОЛЬФРАМАТОВ ВИСМУТА

Сабирова И.Э., Каймиева О.С.

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

Поиск новых электролитных материалов является перспективным направлением для изучения в связи с разработкой твердооксидных топливных элементов, как одного из альтернативных источников энергии, не загрязняющих окружающую среду. В этом направлении к оксиду вольфрама и его соединениям с кубической структурой флюорита проявляют немалый интерес, так как они обладают высокой кислородно-ионной проводимостью.

Целью данной работы является получение и исследование физико-химических свойств вольфраматов висмута следующих составов: $\text{Bi}_{23}\text{W}_{4-x}\text{V}_x\text{O}_{46.5-\delta}$, $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4.5-x}\text{V}_x\text{O}_{47.25-\delta}$, $\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{48-\delta}$ (где $x=0-0.3$, $\Delta x=0.05$).

Вольфраматы висмута были получены методом твердофазного синтеза, на конечной стадии (1000 °С) которого была проведена закалка образцов на комнатную температуру. Аттестацию образцов проводили рентгенофазовым анализом (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение). Установлено, что все образцы однофазны и имеют кубическую структуру типа флюорита (пр.гр $Fm-3m$). Из рентгенографических данных для твердых растворов были рассчитаны параметры элементарной ячейки.

Термогравиметрический анализ (термоанализатор TG STA 409 PC Luxx) вольфраматов висмута состава $\text{Bi}_{23}\text{W}_4\text{O}_{46.5}$ и $\text{Bi}_{23}\text{W}_{3.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{46.5-\delta}$ показал, что образцы термически стабильны во всем исследованном интервале температур (30-900 °С). Методом дилатометрического анализа (дилатометр DIL 402 C) была получена температурная зависимость относительного удлинения образца состава $\text{Bi}_{23}\text{W}_4\text{O}_{46.5}$ и рассчитан КТР, равный $13 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Исследование морфологии поверхности скола спеченных брикетов $\text{Bi}_{23}\text{W}_4\text{O}_{46.5}$ и $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4.4}\text{V}_{0.1}\text{O}_{47.25}$ методом растровой электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп EVO LS 10 с энергодисперсионным анализатором Inca X-Max 150) показало, что вольфраматы висмута образуют керамику высокой плотности.

Общая электропроводимость вольфраматов висмута была изучена методом импедансной спектроскопии (импедансметр Z-3000X фирмы "Elins"). Измерения проводили в режиме охлаждения в температурном интервале 850-300 °С. Результаты были получены в виде годографов импеданса, по данным которых построены температурные зависимости общей электропроводности. Установлено, что введение ионов ванадия в структуру вольфрама висмута приводит к увеличению электропроводности, что, вероятнее всего, связано с увеличением числа кислородных вакансий при гетеровалентном замещении.

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ Pr – Sr – Fe – O**

Савельева О.А., Хвостова Л.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.

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

Сложные оксиды со структурой перовскита на основе редкоземельных элементов и щелочноземельных металлов являются устойчивыми в широком температурном интервале, что позволяет использовать данные соединения в различных отраслях промышленности. Целью настоящей работы является синтез сложных оксидов, образующихся в системе Pr – Sr – Fe – O, изучение их кристаллической структуры и физико-химических свойств.

Синтез был проведен по глицерин-нитратной технологии на воздухе, с промежуточными перегреваниями в течение 120 часов. Заключительный отжиг осуществляли при 1100 °С с последующей закалкой на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Кислородную нестехиометрию (δ) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) и йодометрического титрования. Измерение относительного увеличения размера образца $\text{Sr}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ с ростом температуры проводили в температурном интервале 25 – 1100 °С при $p_{\text{O}_2}=0.21$ атм. Электропроводность была измерена четырех контактным методом.

Согласно данным РФА твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ существуют в двух интервалах составов: при $0.05 \leq x \leq 0.40$ и $0.6 \leq x \leq 1.0$. Кристаллическая структура незамещенного феррита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ удовлетворительно описывается в тетрагональной ячейке (пр. гр. $I4/mmm$), а твердый раствор на его основе $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.40$) - в кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). Рентгенограммы образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, обогащенных празеодимом ($0.6 \leq x \leq 1.0$), подобно недопированному $\text{PrFeO}_{3-\delta}$, были обработаны в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. $Pbnn$). По данным РФА образцы $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ с $0.40 \leq x \leq 0.60$ являются многофазными и в равновесии содержат граничные твердые растворы составов $\text{Sr}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$.

Установлено, что из всех образцов, общего состава $\text{Sr}_{2-y}\text{Pr}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ однофазным является единственный оксид с $y = 0.8$ (тетрагональная ячейка пр. гр. $I4/mmm$).

Из рентгенографических данных всех однофазных оксидов рассчитаны параметры элементарной ячейки.

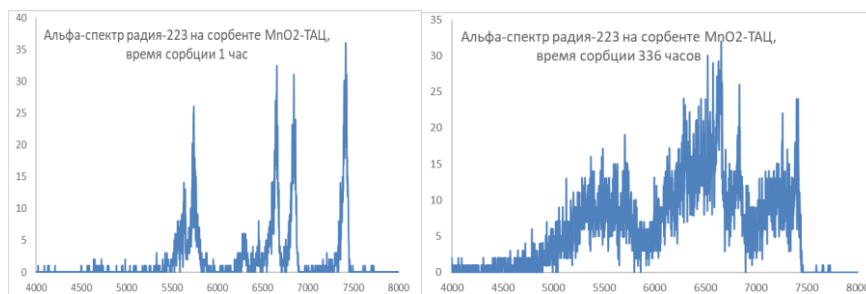
Коэффициент термического расширения образца $\text{Sr}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ составляет $11.42 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 40 – 520 °С и $22.63 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 610 – 1000 °С.

**ИЗУЧЕНИЕ ДИФфуЗИИ МИКРОКОЛИЧЕСТВ РАДИЯ
В ТОНКОСЛОЙНОМ НЕОРГАНИЧЕСКОМ СОРБЕНТЕ
С ПОМОЩЬЮ АЛЬФА-СПЕКТРОМЕТРИИ
ВЫСОКОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РАЗРЕШЕНИЯ**

Семенцев В.С., Томашова Л.А., Рябухина В.Г., Титова С.М.

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

На кафедре радиохимии и прикладной экологии УрФУ был разработан тонкослойный сорбент MnO_2 -ТАЦ, представляющий собой подложку из триацетатцеллюлозы с нанесенным тонким слоем диоксида марганца. Данный сорбент обладает высокой селективностью к радию и может быть использован в методах радиохимического анализа α -излучающих изотопов радия в водных пробах для селективного выделения радия из концентрата в тонкослойный α -источник. При этом было показано, что разрешение получаемых α -спектров ухудшается с течением времени. На рисунке представлены α -спектры радия на сорбенте MnO_2 -ТАЦ при различном времени сорбции



Альфа-спектры образцов сорбента MnO_2 -ТАЦ после сорбции Ra-223 при различном времени сорбции: а) 1 час, б) 336 часов

Для объяснения данного феномена был предложен механизм диффузии радия вглубь пленки MnO_2 . Поскольку торможение α -частиц зависит от массы вещества между α -излучателем и детектором, а масса сорбируемого радия ничтожно мала (порядка 1 нг), то единственным веществом, тормозящим α -частицы может быть только слой диоксида марганца. Было определено, что толщина сорбционного слоя составляет в среднем 4,56 мкм. Рассчитано, что потери энергии α -частиц при торможении в MnO_2 составляют 270 кэВ/мкм, следовательно, все потери энергии альфа-частицами до 1200 кэВ связаны с диффузией α -излучателей внутрь слоя MnO_2 и торможением α -частиц именно в нем. Таким образом, энергетическое разрешение α -спектров является инструментом косвенного изучения диффузии в тонких пленках. В дальнейшем планируется изучить диффузию других α -излучателей (U, Th, Po, Pu, Np).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00931.

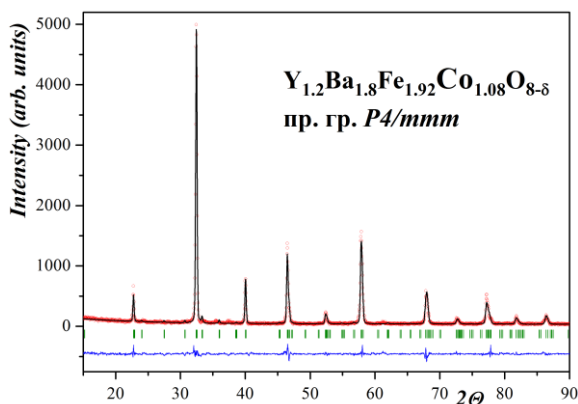
**СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ ТИПА ПЕРОВСКИТА
С ОБЩЕЙ ФОРМУЛОЙ $Y_{1.2}Ba_{1.8}Fe_{3-x}Co_xO_{8+\delta}$**

Соломахина Е.Е., Брюзгина А.В., Урусова А.С., Черепанов В.А.

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

Целью данного исследования является получение, исследование кристаллической структуры и физико-химических свойств сложных оксидов: $Y_{1.2}Ba_{1.8}Fe_{1.98}Co_{1.02}O_{8+\delta}$ и $Y_{1.2}Ba_{1.8}Fe_{1.92}Co_{1.08}O_{8+\delta}$.

Фазовый состав полученных образцов определяли методом порошковой дифракции. Уточнение параметров элементарной ячейки осуществлялось методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программного обеспечения «FullProf». Полученные однофазные образцы описываются тетрагональной ячейкой типа $a_p \times a_p \times 3a_p$ пространственной группы $P4/mmm$ (см. рисунок).



Рентгеновские данные для $Y_{1.2}Ba_{1.8}Fe_{1.92}Co_{1.08}O_{8+\delta}$

Величину содержания кислорода оксидов определяли методами термогравиметрического анализа и йодометрического титрования. Для образцов получены зависимости содержания кислорода на воздухе от температуры. Показано, что содержание кислорода в образцах фактически не изменяется. Значения кислородной нестехиометрии определенные методом йодометрического титрования представлены в таблице.

Значения кислородной нестехиометрии

Состав	$8+\delta$	Средняя степень окисления 3d-металла
$Y_{1.2}Ba_{1.8}Fe_{1.98}Co_{1.02}O_{8+\delta}$	8.03 ± 0.04	3.02
$Y_{1.2}Ba_{1.8}Fe_{1.92}Co_{1.08}O_{8+\delta}$	8.00 ± 0.04	3.00

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (конкурс СП-2019) № СП-3689.2019.1.

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{7+\delta}$ *Суздалова А.В.⁽¹⁾, Федотовских Е.А.⁽¹⁾, Русских О.В.⁽¹⁾,**Пикалова Е.Ю.^(1,2), Филонова Е.А.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Перспективными катодными материалами для среднетемпературных ТОТЭ являются сложнооксидные материалы на основе $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7+\delta}$. Систематических исследований $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7+\delta}$ с частичной заменой катионов в подрешетке железа на другие 3d-металлы ранее не проводилось. Предполагается, что изоморфное замещение железа на медь приведет к изменению целевых характеристик $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7+\delta}$, таких как термомеханические, электрические и каталитические свойства.

Синтез $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) осуществляли методом пиролиза органико-нитратных композиций. Стехиометрические количества $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и CuO растворяли в азотной кислоте, а $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ - в воде. Глицин (глицерин, лимонную кислоту, поливиниловый спирт) использовали в качестве хелатного агента и органического топлива при пиролизе реагирующей смеси. Смесь выпаривали, полученные порошки перетирали в среде этилового спирта и подвергали многостадийному отжигу на воздухе в интервале $850\text{--}1150^\circ\text{C}$ с последующей закалкой на комнатную температуру. Максимально развивающуюся в ходе пиролиза температуру измеряли ИК-термометром Testo 835. На высушенных после пиролиза пленках $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) проводили изучение процесса термохимического генерирования зарядов.

Фазовый состав и кристаллическую структуру порошков $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{7+\delta}$ исследовали методом рентгеновской дифракции. Рентгенографические исследования проводили на воздухе при 298 K на дифрактометре ДРОН-6 в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении в интервале углов $15 \leq 2\theta \leq 85$.

Для исследований электропроводности и термического расширения из порошков изготавливали компактные образцы. Измерение проводимости образцов проводили четырехзондовым методом на постоянном токе в воздушной среде в интервале температур $300\text{--}850^\circ\text{C}$ с помощью автоматической системы Zirconia-318. Линейное расширение образцов изучали дилатометрическим методом с использованием дилатометра Netzsch DIL 402 PC в интервале температур $200\text{--}800^\circ\text{C}$ на воздухе и в восстановительной смеси.

По результатам исследования установлены оптимальные с точки зрения целевых свойств финишного материала условия синтеза оксидов $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{7+\delta}$.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 19-03-00230).

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОКСИДОВ Mg, Al И Si НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В LiNO₃–KNO₃

Сулейманов С.И., Амиров А.М.

Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН
367032, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, д. 45

Эффект увеличения ионной проводимости соли при гетерогенном допировании инертным оксидом был впервые обнаружен Лиангом.

Наиболее отчетливо процессы, связанные с разупорядочением и структурными изменениями, наблюдаются при фазовых переходах солевой подсистемы композита. Исследуя термодинамику фазовых переходов в нанокompозитах состава «соль (соли) – оксид», можно извлечь информацию о разупорядоченности ионной соли в нанокompозите, которое приводит, как правило, к увеличению ионной проводимости на несколько порядков.

Для оценки влияния структуры и кислотно-основных свойств наноразмерных оксидов на термические свойства LiNO₃–KNO₃ из данных метода ДСК нами были рассчитаны энтальпии (ΔH^0) и удельные энтальпии фазовых переходов эвтектики в композитах (см. таблицу) в пересчете на единицу поверхности дисперсных оксидов (ΔH_S^0) по формуле:

$$\Delta H_S^0 = \frac{m_1 \cdot (\Delta H^0 - \Delta H_{пл})}{S \cdot m}$$

где ΔH^0 – энтальпия плавления чистой соли, $\Delta H_{пл}$ – энтальпия плавления соли в составе композита, S – удельная поверхность оксида, m – масса оксида в составе композита, m_1 – масса соли в составе композита.

Суммарная энтальпия фазовых переходов эвтектики
LiNO₃–KNO₃ в композитах 0.5(0.42LiNO₃–0.58KNO₃)–0.5R_mO_n

Состав	ΔH^0 , Дж/г	ΔH_S^0 , Дж/м ²
Эвтектика 0.58KNO ₃ –0.42LiNO ₃	182.2	–
0.5(KNO ₃ –LiNO ₃)–0.5MgO	52.9	1.41
0.5(KNO ₃ –LiNO ₃)–0.5(γ -Al ₂ O ₃)	16.7	1.19
0.5(KNO ₃ –LiNO ₃)–0.5(α -Al ₂ O ₃)	135.7	4.00
0.5(KNO ₃ –LiNO ₃)–0.5SiO ₂ (15 нм)	94.9	0.20
0.5(KNO ₃ –LiNO ₃)–0.5SiO ₂ (80 нм)	123.2	0.20

В композитах 0.5(0.58KNO₃–0.42LiNO₃)–0.5R_mO_n уменьшается энтальпия фазовых переходов эвтектики KNO₃–LiNO₃ при допировании наноразмерными оксидами MgO, Al₂O₃ и SiO₂. ΔH_S^0 для MgO и Al₂O₃ значительно больше, чем для оксидов кремния. Это свидетельствует о том, что с увеличением основности оксидов их влияние на термические свойства увеличивается.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ РАН.

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{La}_{1.4}(\text{Ca}/\text{Sr})_{0.6}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0.4-0.5$)*Суханов К.С., Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Твердые растворы на основе никелата лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ со структурой типа K_2NiF_4 могут найти применение в качестве катодных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на основе протон-проводящих электролитов. Однако влияние влажности на свойства этих соединений малоизучено. В данной работе был осуществлен синтез сложных оксидов $\text{La}_{1.4}(\text{Ca}/\text{Sr})_{0.6}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0.4-0.5$) и исследовано влияние влажности воздуха на их кристаллическую структуру и транспортные свойства.

$\text{La}_{1.4}(\text{Ca}/\text{Sr})_{0.6}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ были синтезированы по цитрат-нитратной технологии с последующей серией из трех отжигов при 1100 °С на воздухе с промежуточным перетиранием. Затем порошки прессовали в бруски и спекали при 1350 °С в течение 20 ч на воздухе. Фазовый состав и кристаллическая структура были исследованы в интервале температур 25-500 °С в сухом и влажном воздухе методом рентгенофазового анализа (РФА). Общую электропроводность и коэффициент Зеебека измеряли 4-х зондовым методом в диапазоне 25-1000 °С в атмосфере воздуха с различной влажностью.

Результаты РФА показали, что образцы $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$, $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$ были получены однофазными, тогда как $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$ содержал перовскитную фазу в качестве основной примеси. Было установлено, что граница области гомогенности в системе $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ находится в интервале $0.4 < y < 0.42$ при 1100 °С на воздухе. Результаты высокотемпературного РФА для $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$ показали, что возрастание влажности воздуха приводит к увеличению длины связи La/A-O₂, в то время как Ni/Fe-O1 остается неизменной. Это явление, наиболее выраженное при 300 °С, указывает на то, что кислородно-водородные группы могут встраиваться в слой La/A-O со структурой каменной соли без влияния на степень окисления 3d-металлов. Общая электропроводность уменьшалась с увеличением влажности воздуха при $T < 600$ °С, демонстрируя максимальное снижение в интервале температур 250-450 °С. Уменьшение общей электропроводности во влажной атмосфере относительно электропроводности в сухой атмосфере возрастало с увеличением объема элементарной ячейки $\text{La}_{1.4}(\text{Ca}/\text{Sr})_{0.6}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ при прочих равных условиях. Полученные результаты указывают на возможность гидратации исследованных сложных оксидов и, вероятно, на наличие в них протонной проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00008).

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $Sr_2VMoO_{6-\delta}$ (V=Fe, Co, Ni)**

Толстов К.С.^(1,2), Политов Б.В.⁽²⁾, Суңцов А.Ю.⁽²⁾, Кожевников В.Л.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

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

Соединения сложнооксидных систем представляют большой интерес для исследований из-за своих физико-химических свойств, таких как термическая устойчивость, электронная и кислородная проводимость, которые позволяют использовать их в качестве электродов топливных элементов, кислородных мембран, катализаторов и др. Сложные оксиды общего состава $Sr_2VMoO_{6-\delta}$ (V=3d-металлы) представляют интерес, как материалы анодов ТОТЭ, благодаря устойчивости в восстановительной атмосфере и более высоким значениям электропроводности в атмосфере водорода, по сравнению с воздухом. Проводящие свойства данных оксидов появляются из-за изменения степени окисления Mo^{+5}/Mo^{+6} при допировании позиции молибдена 3d-металлами, но свойства данных оксидов различаются. Поэтому целью данной работы является изучение механизма возникновения электронов на атомах молибдена.

Синтез образцов $Sr_2VMoO_{6-\delta}$ (V=3d-металлы) проводился по глицерин-нитратной технологии с прокаливанием при 900°C для удаления органики и последующим спеканием при температуре 1300°C. Фазовый состав был определен методом порошковой рентгеновской дифракции. Было установлено, что на воздухе образовывалась примесная фаза $SrMoO_4$, которая была устранена путем прокаливании в атмосфере водорода.

Параметры элементарной ячейки оксидов $Sr_2VMoO_{6-\delta}$ (V=3d-металлы) были определены из полученной дифрактограммы с использованием программы «Celref», а после были уточнены методом полнопрофильного анализа Ритвельда в программе «FullProf». Было установлено, что данные оксиды кристаллизуются в тетрагональной ячейке (пр. гр. $I4/mmm$ (V=Fe), $I4/m$ (V=Co, Ni)).

Кислородная нестехиометрия (δ) $Sr_2VMoO_{6-\delta}$ (V=3d-металлы) определялась методами кулонометрического титрования и термогравиметрического анализа. Из полученных данных были построены зависимости содержания кислорода от температуры и давления кислорода.

ВЛИЯНИЕ ИНТЕРКАЛАЦИИ ХРОМА НА СТРУКТУРУ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ДИСЕЛЕНИДА НИОБИЯ

Топорова Н.М., Шерокалова Е.М., Баранов Н.В.

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

В настоящее время значительный интерес представляет исследование материалов со слоистой структурой, таких как дихалькогениды переходных металлов TX_2 (Т - металл, Х - халькоген), которые представляют собой упаковки трехслойных блоков Х–Т–Х. Характерной особенностью этих соединений является слабая связь между блоками, что допускает интеркаляцию (внедрение) различных атомов в межблочное пространство. В случае интеркаляции атомов, обладающих магнитным моментом, в интеркалированных соединениях M_xTX_2 в зависимости от концентрации и сорта M атомов может наблюдаться широкий спектр магнитных состояний от спинового и кластерного стекла до антиферромагнетизма или ферромагнетизма.

Представляемая работа посвящена изучению влияния интеркаляции хрома на структуру и тепловые свойства диселенида ниобия.

В данной работе в качестве исследуемых материалов использовались поликристаллические образцы, которые представляют собой спеченные прессы мелкозернистых порошков. Синтез соединений Cr_xNbSe_2 ($x = 0, 0.1, 0.33$) был проведен по одно- и двухстадийной методике твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 800 °С в течение 120 часов. Далее производилась рентгенографическая аттестация на дифрактометре Bruker D8 Advance с целью изучения кристаллической структуры полученных образцов. После аттестации и уточнения кристаллографических параметров были проведены измерения теплоемкости на установке DynaCool 9T.

В работе установлено, что структура соединения NbSe_2 принадлежит пространственной группе $R\bar{6}_3/mmc$ и обладает следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 3.441 \text{ \AA}$, $c = 12.534 \text{ \AA}$. Рентгеновская аттестация соединений Cr_xNbSe_2 ($x = 0.1, 0.33$) показала, что полученные соединения являются однофазными и могут быть использованы для дальнейшего изучения тепловых свойств. Так, например, соединение $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ имеет пространственную группу $R\bar{6}_322$ и следующие кристаллографические параметры: $a = 5.979 \text{ \AA}$, $c = 12.686 \text{ \AA}$.

Как следует из исследования тепловых свойств для полученных образцов, интеркаляция хрома приводит к росту температуры Дебая, что указывает на увеличение жесткости решетки. В случае соединения $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$, обладающего магнитным состоянием типа спинового стекла, выявлен дополнительный линейный по температуре вклад в низкотемпературную теплоемкость. Как следует из анализа низкотемпературной теплоемкости, интеркаляция атомов хрома не привела к заметному изменению коэффициента электронной теплоемкости, а, следовательно, плотности электронных состояний на уровне Ферми по сравнению с исходным соединением NbSe_2 .

**ПОЛУЧЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
В СИСТЕМАХ Ln – Ba – Fe – Co – O (Ln=Eu, Gd)**

Трапезникова Е.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.

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

Сложные оксиды со структурой перовскита являются объектами многочисленных исследований в связи с их устойчивостью в широком интервале температур, высокой электропроводностью, химической и термической стабильностью. Введение допантов в А- и В-подрешетки оксида общей формулы ABO_3 приводит к изменению структуры и, как следствие, физико-химических свойств сложных оксидов. Поэтому целью данной работы является определение кристаллической структуры перовскитоподобных оксидов общего состава $Ba_{1-x}Ln_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ в зависимости от концентрации допанта и изучение их физико-химических свойств.

Синтез образцов осуществляли по глицерин-нитратной технологии. Кристаллическую структуру исследуемых образцов изучали методом РФА. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета “Fpeak” (ИЕНиМ, УрФУ). Уточнение структурных параметров анализируемых сложных оксидов проведено методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «Fullprof-2008».

По методу глицерин-нитратного синтеза были получены твердые растворы составов $Ba_{1-x}Gd_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ($x=0.33, 0.365; y=0.1-0.4$), $Ba_3Eu_2Fe_{5-y}Co_yO_{15-\delta}$ ($y=1-2$), $Ba_2EuFe_{3-y}Co_yO_{15-\delta}$ ($y=0.5-1$), $Ba_{1-x}Eu_xFeO_{3-\delta}$ ($x=0.3-0.4$), $Ba_{3.2}Eu_{1.8}Fe_{5-y}Co_yO_{15-\delta}$ ($y=0-1$). Заключительный отжиг проводили при 1100°C в течение 120 часов на воздухе с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав всех образцов был исследован методом рентгенофазового анализа. Из данных рентгенофазового анализа установлено, что однофазным является единственный оксид состава $Ba_{0.635}Gd_{0.365}Fe_{0.6}Co_{0.4}O_{3-\delta}$. На рентгенограммах остальных образцов были зафиксированы пики, относящиеся к примесным фазам: $Ba(FeCo)O_{3-\delta}$ и $Ln(FeCo)O_{3-\delta}$.

Рентгенограмма однофазного оксида была описана в рамках кубической элементарной ячейки с параметром $a = 3.9270\text{\AA}$.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ $\text{Vi}_{22.5}\text{W}_{4.5-x}\text{Nb}_x\text{O}_{47.25-\delta}$ ($x=0-0.25$, $\Delta x=0.05$)*Черемных А.В., Каймиева О.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время идет активный поиск материалов компонентов для экологически чистых источников энергии, в том числе твердых электролитов для газовых сенсоров, датчиков давления кислорода и т.п. Среди всего многообразия сложнооксидных материалов особое внимание привлекают соединения на основе оксида висмута. Весьма перспективным для изучения является вольфрамат висмута $\text{Vi}_{22.5}\text{W}_{4.5}\text{O}_{47.25}$ с кубической структурой флюорита. Основной задачей исследований является повышение устойчивости сложных оксидов при различных термодинамических параметрах окружающей среды и увеличение значений ионной проводимости. Одним из вариантов решения проблемы является введение в структуру вольфрамата висмута ионов с меньшей валентностью на позиции вольфрама для увеличения числа кислородных вакансий. Здесь в качестве заместителя можно предложить ниобий. Ионные радиусы данных элементов близки ($r(\text{Nb}^{5+})=0.64 \text{ \AA}$, $r(\text{W}^{6+})=0.60 \text{ \AA}$) [1], что не противоречит правилу Гольдшмидта.

Поэтому целью настоящей работы является получение и исследование твердых растворов с общей формулой $\text{Vi}_{22.5}\text{W}_{4.5-x}\text{Nb}_x\text{O}_{47.25-\delta}$ ($x=0-0.25$, $\Delta x=0.05$).

Образцы были получены твердофазным методом. Навески соответствующих оксидов (Bi_2O_3 (осч), WO_3 (осч), Nb_2O_5 (осч)) взвешивали в стехиометрических количествах и перетирали в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. Порошки отжигали по 8 часов в печи при температурах 600-700 °С с шагом 50 °С. Затем порошки прессовали в брикеты и отжигали при 750-950 °С с шагом 100 °С. После каждой стадии синтеза проводили промежуточные перетирания. Для стабилизации кубической структуры при комнатной температуре выполняли закалку образцов с 950 °С. Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3, $\text{Cu K}\alpha$ -излучение) с использованием программ «FPeak», «Match-DEMO» и картотеки ICDD PDF 2. По полученным данным производили расчет параметров элементарных ячеек образцов в программе «Celref».

В ходе дальнейшего исследования будет определена плотность спекания керамики методом гидростатического взвешивания, коэффициент термического расширения, электропроводность образцов методом импедансной спектроскопии для определения влияния введения ионов ниобия на свойства вольфрамата висмута.

1. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Cryst. 1976. V. A32. P. 751.

СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ **$H_{2-x}Me_xSb_2O_6 \cdot nH_2O$, ГДЕ $Me = Li, Na, K$** *Юровских Ю.Н., Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А.*Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Полисурьмяная кислота (ПСК) состава $H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$, где $1 \leq n \leq 4$, кристаллизующаяся в структурном типе пирохлора (пр. гр. симм. $Fd\bar{3}m$), способна сорбировать катионы однозарядных металлов. Параметр кристаллической решетки H- и Me-форм ПСК в значительной мере зависит от способа получения, термодинамических и кинетических условий синтеза.

В связи с этим целью работы был синтез и исследование структурных характеристик твердых растворов замещения состава $H_{2-x}Me_xSb_2O_6 \cdot nH_2O$, где $Me = Li, Na, K$. Синтез ПСК был осуществлен путем гидролиза раствора пятихлористой сурьмы. Полученный осадок отделяли от маточного раствора, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции фильтрата на ионы хлора и высушивали на воздухе. Выдерживая ПСК в растворах соответствующих щелочей (0.5н), получили Me-формы ПСК, содержащие наибольшее количество Me, согласно изотерме обмена. После чего образцы отмывали от избытка щелочи путем центрифугирования и прокаливали при $80^\circ C$. Состав ПСК и Me-форм исследовали методом РФА на ДРОН-3М (фильтр. $CuK\alpha$ -излучение). По данным рентгеновских исследований методом Ритвельда с использованием программы PowderCell 2.4 определили расположение ионов по правильной системе точек структуры типа пирохлора. Визуализацию кристаллических структур в 3D-формате проводили в программе Vesta 32.

Распределение атомов H- и Me-форм ПСК по позициям структуры типа пирохлора

Состав фазы	Распределение				a, Å
	16d	16c	48f	8b	
$H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$	H_3O	Sb^{+5}	O^{-2}	-	10.357 ± 0.0008
$H_{1.5}Li_{0.5}Sb_2O_6 \cdot nH_2O$	H_3O, Li^+	Sb^{+5}	O^{-2}	-	10.276 ± 0.0004
$H_{0.4}Na_{1.6}Sb_2O_6 \cdot nH_2O$	H_3O, Na^+	Sb^{+5}	O^{-2}	-	10.286 ± 0.0008
$H_{0.6}K_{1.4}Sb_2O_6 \cdot nH_2O$	H_3O, K^+	Sb^{+5}	O^{-2}	-	10.386 ± 0.0006

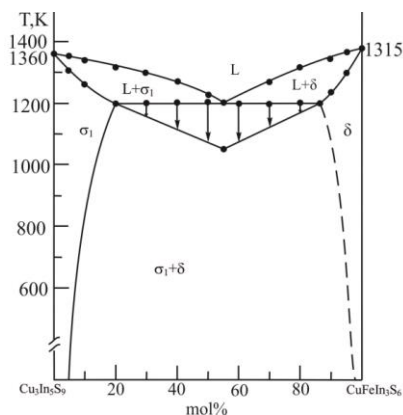
Высокая корреляция между теоретической и практической рентгенограммами свидетельствует о правильности выбора модели расположения атомов по кристаллографическим позициям структуры типа пирохлора (см. таблицу). Введение ионов Li^+ и Na^+ в 16d позиции структуры приводит к уменьшению параметра решетки (см. таблицу), а ионов K^+ - к возрастанию (см. таблицу). В докладе обсуждаются возможные причины изменения параметра решетки - влияние радиуса и электроотрицательности ионов Me^+ , расположенных в 16d-позициях.

SYSTEM $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$

Bakhtiyarly I.B., Kurbanova R.J., Abdullayeva Sh.S.
 Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry ANAS
 Az-1143 Baku, H. Javid ave. 113

Phase equilibria in the Cu_2S - In_2S_3 - FeS quasy ternary system were studied along the $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ - $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ section by means of differential-thermal analysis, X-ray diffraction, microstructure and density determination technique and its phase diagram was constructed (see Figure). $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ and $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$, which we take as the starting component are congruent melting compounds formed in quasibinary systems of Cu_2S - In_2S_3 and FeIn_2S_4 - CuInS_2 . It was found that the $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ - $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ section is quasibinary and its phase diagram refers to an eutectic type. Liquidus of this system consists of two branches intersecting eutectic point which characterize non-equilibrium $L \leftrightarrow \sigma_1(\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9) + \delta(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6)$ and indicating primary crystallization of the solid solutions based on $\sigma_1(\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9)$, $\delta(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6)$. The coordinate of the eutectic point is 55 mol% $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ and crystallizes at 1200K. The composition of the eutectic point was confirmed by the construction of the Tamman triangle.

Based on the results of the microstructure analysis conducted on these samples the boundaries of the solid solution regions were clarified.



Phase diagram of the $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ system

Thus, the phase diagram of the $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ section was constructed based on the complex results obtained from the mentioned methods of physical and chemical analysis. The diagram is eutectic type and at room temperature (300 K) region of solid solutions based on $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ reaches 5 mol%, on $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ it reaches 2 mol%. The coordinate of the eutectic point 55 mol% $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ at 1200 K.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6 - \text{FeS}$ *Бахтиярлы И.Б., Абдуллаева Ш.С., Мирзоева А.*

Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана

1143, г. Баку, пр. Г. Джавида, д. 113

Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА) и измерение микротвердости исследована система $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6 - \text{FeS}$. Синтез сплавов проводили при температуре 1100-1500К визуально-комбинированным методом. По указанным методом синтезировано 14 сплавов, разного состава. В результате получены однородные сплавы. Все сплавы системы при комнатной температуре устойчивы по отношению к воздуху и воде.

Результаты ДТА показывают, что все эффекты, обнаруженные на кривых нагревание эндотермические. Установлено, что образование ограниченных области твердых растворов на основе $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ и FeS . Для определения границы твердых растворов со стороны $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ были синтезированы сплавы, содержащие 1; 2; 3; 4 мол%. Сплавы отжигались при температуре 600, 800, 1000К в течение 300 часов а затем закалялись (см. рисунок).

На основе $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ - образуются твердые растворы 0-3 моль% FeS , а со стороны FeS 4 мол % $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$. На основании результатов физико-химического анализа построена фазовая диаграмма $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6 - \text{FeS}$.

Для подтверждения данных, полученных по ДТА, проводили рентгенофазовой анализ, измерения микротвердости и определения плотности.

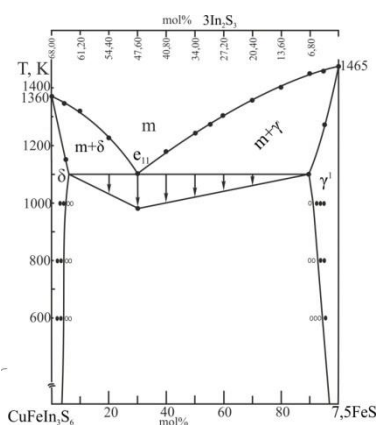


Диаграмма состояния системы $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6 - \text{FeS}$

Установлено, что система $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6 - \text{FeS}$ является квазибинарной эвтектического типа, координаты эвтектики: $T=1100\text{K}$, состав 30моль% FeS .

В работе изучены некоторые физические свойства сплавов из области твердых растворов на основе $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$. Установлено, что они являются полупроводниками обладающие фоточувствительными свойствами.

**СИНТЕЗ, РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКАЯ АТТЕСТАЦИЯ И
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЗАМЕЩЕННЫХ ВАНАДАТОВ ВИСМУТА***Байрамова Е.А., Морозова М.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Интерес к семейству сложных оксидов на основе ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, в котором ванадий частично замещен на 2-5 зарядные металлы, обусловлен в первую очередь высоким значением общей электропроводности при меньших, по сравнению с диоксидом циркония, температурах.

В настоящей работе получены твердые растворы $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{11\pm\delta}$, и $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Mn}_{x/2}\text{O}_{11\pm\delta}$, где $x=0.05, 0.1-0.6$, с шагом $\Delta x=0.1$. Синтез выполнен по стандартной керамической технологии из смеси оксидов Bi_2O_3 , V_2O_5 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 квалификации не менее х.ч. в интервале температур 500-820°C.

Для оценки последовательности фазообразования была выполнена рентгенографическая аттестация порошков после каждой стадии синтеза. Были установлены две сингонии – орторомбическая ($P21221$) при $x=0.05, 0.1$ и тетрагональная ($I4/mmm$) при $x=0.2-0.6$, соответствующая высокотемпературной γ -модификации $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, которая стабилизируется при увеличении концентрации допанта.

Электропроводность исследована методом спектроскопии электрохимического импеданса в режиме охлаждения в интервале температур 800-300 °C; предварительно вещества были спрессованы в таблетки, которые покрыли платиной с торцевых поверхностей и спекали при конечной температуре синтеза. По полученным годографам импеданса построены зависимости в координатах $lg\sigma=f(10^3/T)$. При малых концентрациях допантов наблюдаются типичные для ВМЕВОХ зависимости с перегибами, соответствующие полиморфным превращениям. Для стабилизированной γ -модификации ход зависимости прямолинейный.

Индукционным методом с помощью вибрационного магнитометра Фонера измерена магнитная восприимчивость $\text{Bi}_4\text{V}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{11\pm\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{11\pm\delta}$, получены зависимости $M_{\text{mol}}=f(H)$ и $\chi=f(T)$, характерные для парамагнетика. Определен магнитный момент, по величине которого можно судить о том, что структура твердого раствора с концентрацией $x=0.05$ содержит двухвалентный марганец, а с концентрацией $x=0.3$ – трехвалентный марганец.

Перед проведением дилатометрического анализа порошки твердых растворов были спрессованы в бруски. В результате дилатометрического анализа зафиксированы изменения длины образцов при нагревании. Построенные зависимости относительного удлинения образцов от температуры в координатах $\frac{\Delta L}{L_0} = f(T)$ подтверждают структурные исследования и демонстрируют изломы при фазовых переходах (для образцов в области существования орторомбической модификации) с характерным гистерезисом по температурной шкале.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

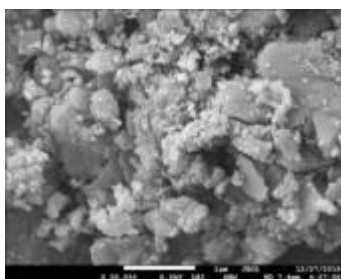
Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С., Байсымакова А.Е.

Евразийский национальный университет
010008, г. Нур-Султан, ул. Кажымукана, д. 13

Создание ресурсосберегающих технологий в области переработки вторичных отходов является одной из главных задач зеленой химии и химии окружающей среды, которая также включает создание качественно новых сорбентов на основе активных углей, рудных материалов и т.д. [1-2]. Целью данной работы было создание перспективного адсорбента на базе твердофазных железо- и тальксо-держащих отходов минеральной природы для очистки сточных вод и определение его свойств.

Процесс получения минерального сорбента включал следующие стадии: подготовка шихты, двухстадийная гидрохимическая обработка (HCl, 5 М, 1М) при Т:Ж=1:3, температуре 353 К в течение 48 и 72 ч. соответственно, промывание растворителем с последующей сушкой. Анализ полученного материала был проведен с применением XRD-, EDS-, FT-IR-спектроскопического, электронно-микроскопического (SEM), термического (TG, DTA, DSK) анализов (см. рисунок).

Результаты EDS-анализа показали, что адсорбент содержит (%): О (58.15), Si (16.67), С (7.34), Al (5.43), Fe(5.08), Mg (3.32), Ca (2.61), Na (1.08), К (0.33).



Электронно-микроскопический снимок сорбента

В докладе будут представлены результаты исследований адсорбента методами XRD, FT-IR, SEM, TG, DTA и данные по адсорбционной емкости.

1. Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017. V. 532. P. 36–40.
2. Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S. // *Journal of water chemistry and technology*. 2018. V. 40. P. 70–76.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
СЛОЖНООКСИДНЫХ ФАЗ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ
Gd – Sr – Co – O**

Батенькова А.С., Маклакова А.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.

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

Изучение физико-химических оксидов, образующихся в системах $Ln - Me - Me' - O$ (где Ln – лантанид, Me – щелочноземельный металл, Me' – 3-d металл) является одной из наиболее перспективных задач современной химии. Это является актуальным, так как сложные оксиды обладают высоким магнито-сопротивлением, сверхпроводимостью и каталитической активностью. Поэтому они являются важными технологическими объектами, используемыми в качестве электродов для различных электрохимических устройств на основе кислородионных твердых электролитов, а также в качестве селективных кислород-проницаемых керамических мембран.

Текущая работа посвящена исследованию физико-химических свойств перовскитоподобных материалов общего состава $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ и $Sr_{2-y}Gd_yCoO_{4+\delta}$. Образцы для исследований были изготовлены по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при 1100 °С на воздухе в течение 240 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующей закалкой на комнатную температуру.

Аттестацию полученных оксидов осуществляли методом рентгеновской порошковой дифракции. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «freak». Уточнение параметров элементарных ячеек методом Ритвелда в программе «FullProf 2008». По результатам рентгенофазового анализа установлено, что кристаллическая структура сложных оксидов всех однофазных оксидов была описана в рамках тетрагональной элементарной ячейки (пр.гр. $I4/mmm$). В изучаемой системе $Gd - Sr - Co - O$ образуется два ряда твердых растворов $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ и $Sr_{2-y}Gd_yCoO_{4+\delta}$ с областью гомогенности $0.1 \leq x \leq 0.4$ и $0.8 \leq y \leq 1.2$ соответственно.

Температурная зависимость относительного линейного расширения сложных оксидов была измерена на dilatометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 25–1000 °С на воздухе. Из полученных данных были рассчитаны коэффициенты термического расширения (КТР) твердых растворов $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$). Показано, что величина КТР не зависит от содержания ионов гадолиния в образцах.

Электротранспортные свойства были изучены четырехконтактным методом на воздухе в интервале температур 25–1100 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90058).

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СОСТАВА $Y_{2-v}Ba_{3+v}Fe_5O_{13+\delta}$ *Брузгина А.В., Урусова А.С., Соломахина Е.Е., Черепанов В.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сравнительно недавно был описан сложный оксид состава $Y_2Ba_3Fe_3Co_2O_{13-\delta}$ [1-2], который представляет собой пример сложной перовскитоподобной сверхструктуры. 50% замещение редкоземельных элементов на катионы бария в $A_{1-x}A'_xBO_{3-\delta}$ приводит к упорядочению ионов лантаноида и щелочноземельного металла в А подрешетке, ведущее к появлению плоскостей, содержащих только либо лантаноид, либо барий, что в свою очередь приводит к формированию новых слоистых структур.

На сегодняшний момент в литературе полностью отсутствуют сведения о соединениях состава $Y_{2-v}Ba_{3+v}Fe_5O_{13-\delta}$. Поэтому в настоящей работе была предпринята попытка получить индивидуальные составы на основе феррита иттрия-бария $Y_{2-v}Ba_{3+v}Fe_5O_{15-\delta}$ с $0.4 \leq v \leq (-0.3)$ на воздухе и изучить их кристаллическую структуру и фазовый состав.

По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что синтез образцов с соотношением иттрия/бария 2 к 3 необходимо проводить при пониженных парциальных давлениях кислорода при 1273 К или на воздухе, но при 1473 К с последующим быстрым охлаждением (500 °/мин) на комнатную температуру. Для образцов с содержанием иттрия от 1.6 до 1.9 и заключительный отжиг необходимо проводить при 1473 К с последующей закалкой на комнатную температуру на воздухе.

На данный момент исследования нового класса оксидных материалов было установлено, что при синтезе при 1473 К на воздухе $Y_2Ba_3Fe_5O_{13+\delta}$ в равновесии с основной фазой присутствовало небольшое количество ферритов иттрия $YFeO_{3-\delta}$ и бария $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, содержание которых не превышало 5%. При попытках синтеза при более низких температурах на воздухе образец состава $Y_2Ba_3Fe_5O_{13+\delta}$ представлял собой равновесную смесь трех фаз: $YFeO_{3-\delta}$, $Y_3Fe_5O_{12}$, $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$.

Оксиды состава $Y_{2-v}Ba_{3+v}Fe_5O_{13-\delta}$ с $0.4 \leq v < 0.15$ и $0.1 \leq v \leq (-0.3)$ образуются с большим количеством примеси кубического перовскита состава $BaY_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$ и незамещенного феррита иттрия $YFeO_{3-\delta}$. Однако при $v=0.125$ был получен образец $Y_{1.875}Ba_{3.125}Fe_5O_{13-\delta}$ с примесью перовскитоподобной фазы $BaY_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$ не превышающей 6%.

1. Lebedev O. I., Turner S., Caignaert V. et al. Exceptional layered ordering of cobalt and iron in perovskites // Chem. Mater. 2016. V. 28, I. 9. P. 2907–2911.

2. Urusova A.S., Bryuzgina A.V., Mychinko M.Y. et al. Crystal structure, oxygen nonstoichiometry and thermal expansion of ordered $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$ // Mater. Lett. 2019. V. 251. P. 78–80.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (конкурс СП-2019) № СП-3689.2019.1.

ФОРМЫ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА В СОСТАВЕ ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ЖЕЛЕЗОМ (II)

Лозинская Е.Ф., Ванина А.С., Филиппова А.Н.

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

Дигидрокверцетин (ДКВ) – флавоноид, обладающий высокой биологической активностью и находящийся в настоящее время широкое применение в медицине. Катион Fe^{2+} – наиболее усвояемая для организма форма этого биогенного металла. Являясь восстановителем, железо (II) способно усиливать антиоксидантную способность ДКВ. Прогнозирование биологической активности комплексных соединений (КС) ДКВ с Fe^{2+} с помощью веб-ресурса Pass Online дает информацию о более выраженных антиоксидантных и антимуtagenных свойствах по отношению к ДКВ.

ДКВ в растворе представляет собой слабую кислоту. УФ-спектр водно-этанольного раствора ДКВ характеризуется присутствием полосы поглощения с максимумом при $\lambda=290\pm 2,0$ нм, с плечом в области 320-327 нм. ДКВ в растворе описывают в виде двух изоформ (цис- и транс-форма).

Спектры водных $3,6\cdot 10^{-6}$ моль/дм³ растворов ДКВ в УФ и видимой области в присутствии ацетатных и ацето-аммонийных буферных растворов с рН в диапазоне 4,35-8,1 имеют две выраженные полосы поглощения при $\lambda=289$ и $\lambda=325$ нм. С ростом рН заметен bathochromный сдвиг и рост оптической плотности при длине волны 325 нм. Максимум поглощения в данной области наблюдается для раствора с рН 8,1. В более кислых средах рН 4,88 максимум светопогашения относится к $\lambda=289$ нм. Наличие нескольких изобестических точек, в диапазоне длин волн 300-305 нм подтверждает наличие двух изоформ дигидрокверцетина: транс-формы ДКВ в щелочной среде, а цис-формы в кислой.

Предварительными исследованиями показано, что оптимальными условиями комплексообразования ДКВ с Fe^{2+} является слабощелочная среда. Для определения наиболее стабильной формы ДКВ в составе КС с Fe^{2+} снимали спектры поглощения водно-этанольных растворов при рН 8,1. В этих условиях железо (II) образует с ДКВ несколько КС разного состава, раствор окрашивается в слабо-фиолетовый и коричневый цвета, на спектрах появляется полоса поглощения в видимой части ($\lambda=527$ нм), в УФ-области прослеживается гиперхромный эффект по всей спектральной кривой и проявление плеча в коротковолновой части спектра ($\lambda=290$ нм). Несмотря на преобладание транс-формы ДКВ в щелочной среде, при комплексообразовании в этих условиях с Fe^{2+} , особенно при избытке металла, стабилизируется цис-форма. Такой эффект можно объяснить утяжелением фенольного кольца с последующим смещением равновесия.

Для комплексов ДКВ с катионами других d-металлов (цинк, медь) оптимальный рН комплексообразования – 5,6; максимумы поглощения лежат при $\lambda=290$ нм, при комплексообразовании наблюдается гиперхромный эффект, обусловленный также стабилизацией цис-формы.

**НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИАЛЮМОСИЛИКАТОВ
ДЕНДРИМЕРНОЙ МОРФОЛОГИИ, УЧАСТВУЮЩИЕ В
ФОРМИРОВАНИИ БЕСПОРИСТЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ
ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ НА АЛЮМИНИЕВОМ ОСНОВАНИИ**

Иванов А.А.

Томский университет систем управления и радиоэлектроники
634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 40

Развитие современной электронной техники и возрастающие требования к компактности и надежности изделий микроэлектроники привели к тому, что традиционные материалы не полностью обеспечивают стабильную работу электронных компонентов и изделий. Для создания высоко технологичных изделий и устройств микроэлектроники необходимо получение новых неметаллических неорганических материалов, в состав которых входят как оксидные, так и бескислородные соединения. Следует также добавить, что эти материалы во многих случаях должны обладать достаточно высокой плотностью и надежно работать в условиях сложной комбинации силовых полей и высоких температур.

Целью данной работы является синтез полиалюмосиликатов дендримерной морфологии выступающих в качестве полимерной матрицы для оксидных и бескислородных высокодисперсных порошков наполнителей, с целью последующего получения композиционного материала применяемого для 3D аэрозольной печати диэлектрических слоев печатных плат на алюминиевых основаниях.

Так, в последнее время активно развивается новая область полимерной химии, связанная с синтезом трёхмерных сверхразветвлённых макромолекул, имеющих дендримерные (фрактальные) надмолекулярные образования. Молекулярное строение однозначно не может определить поведение материала или физического тела, построенного из макромолекул. Свойства полимерных тел зависят от их надмолекулярной структуры, причем дендримерные надмолекулярные образования придают полимерным материалам специфические свойства. Полимерные материалы, имеющие дендримерное строение интересны тем, что процесс их формирования сопровождается ростом пространственных ветвлений. К таким материалам относятся полиалюмосиликаты рентгеноаморфного строения. Так, в полиалюмосиликатах вместе с ростом молекулярной массы изменяются форма и жесткость макромолекул, что, сопровождается изменением физико-химических свойств (фазовое состояние, характеристическая вязкость, растворимость, плотность и др.) тел, состоящих из дендримеров.

В качестве исходных реагентов для синтеза полиалюмосиликатов дендримерной морфологии выбраны кремниевые кислоты. Синтез проводили в 3 стадии: I стадия – растворение кремниевых кислот при $\text{pH} > 7$; II стадия – гидролиз нитрата алюминия; III стадия – поликонденсация с образованием гелепрекурсора из олигокремниевых кислот и $\text{O}_3\text{N-Al}(\text{OH})_2$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11018\19.

МАШИННОЕ ОБУЧЕНИЕ В КВАНТОВОЙ ХИМИИ

*Измоденов Д.В.⁽¹⁾, Лейбин И.В.⁽¹⁾, Озеров Г.К.⁽²⁾,
Безруков Д.С.^(1,2), Синицкий А.В.⁽³⁾*

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

⁽²⁾ Сколковский институт науки и технологии
121205, г. Москва, Большой бул., д. 30, стр. 1

⁽³⁾ Университет Стэнфорд
94305, США, Калифорния, Стэнфорд

Основной задачей квантовой химии является приближенное решение электронного уравнения Шредингера. Точное аналитическое решение невозможно уже для двухэлектронной системы и на сегодняшний день предложено достаточно большое количество методов приближенного решения уравнения Шредингера. «Золотым стандартом» при расчете энергии основного состояния, за исключением сильно коррелированных систем, считается метод связанных кластеров, однако он является достаточно требовательным к вычислительным мощностям.

Последние несколько лет наблюдается экспоненциальный рост числа работ, посвященный применению техник машинного обучения для приближенного решения уравнения Шредингера. Основным достоинством данного метода является его высокая производительность, обученная нейросеть может предсказывать свойства больших молекулярных систем за времена, сравнимые со временем выполнения молекулярно-механического расчета.

Целью настоящей работы являлось исследование возможностей нейросети архитектуры U-Net, недавно созданной в университете Стэнфорда. Данная нейронная сеть была обучена на базе только органических молекул по результатам расчета функционала плотности B3LYP и дообучена на нескольких сотнях расчетов CCSD/CCSD(T).

На вход сети подается только электронная плотность молекулы, рассчитанная методом Хартри-Фока, а на выходе получается поправка к энергии атомизации и электронной плотности. Задачей настоящей работы являлись тестирование применимости данной нейросети для предсказания свойств неорганических молекул.

В итоге использованная в данной работе нейросеть позволяет предсказывать значения энергий и электронных плотностей даже на неорганических молекулах, которые отсутствовали в обучающей выборке, в том числе значения на молекулах, содержащих элементы, которые не входили в состав молекул из обучающей серии.

СОХРАНЕНИЕ ГЕОМЕТРИИ СИЛИКАТНЫХ ОЛИГОМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Изотова Е.Д., Рудаков М.А., Акберова Н.И.

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

Использование высокочистых кварцевых продуктов является основой изготовления высокоточных навигационных оптических приборов. Применение реакционного силового поля позволит отследить структурные изменения, геометрические особенности, а так же выявить общие особенности олигомеризации кремниевых кислот. Цель данного исследования заключалась в оценке геометрических параметров кремниевых кислот с ростом образующихся частиц.

В работе использовался гибридный потенциал, предложенный Feuston В.Р. и Garofalini S.H. Для расчетов были сконструированы две системы с конечной концентраций силикатов 0,45 г/л и 0,56 г/л. Расчеты проводились по протоколу [1] в ячейке периодичности $58.44 \times 58.44 \times 58.44 \text{ \AA}$, общий объем систем составил 20844 и 15638 атомов, соответственно. Период МД составил 3нс.

За весь период МД образовались олигомеры различного размера, максимальный олигомер для системы 45 включает - 20 атомов кремния (Si), для системы 56 – 27. Среди образовавшихся олигомеров доминируют линейные и разветвленные формы. Образовавшиеся олигомеры были разделены на классы, в зависимости от числа атомов Si в их составе ($N_{Si} = 3 - 20$). Для каждой группы был произведен расчет геометрических параметров: ковалентная связь Si-O, с порогом отрезания 2 \AA , а также валентных углов: Si-O-Si и O-Si-O.

По расчетам длина связи Si-O и значения валентных углов Si-O-Si и O-Si-O не изменяются с ростом кремниевой частицы (в пределах проведенной МД). Распределение длины связи Si-O и углов унимодально, ненормально с медианой $\sim 1,61 \text{ \AA}$ и 95% разбросом $\sim 1,47 \text{ \AA} - 1,78 \text{ \AA}$ (для Si-O), $\sim 108,9^\circ$ и $\sim 95\%$ разбросом $\sim 95,4^\circ - 126,7^\circ$ (для OSiO) и $\sim 153,3^\circ$ и $\sim 95\%$ разбросом $\sim 127,5^\circ - 176,8^\circ$ (для SiOSi). В экспериментальных работах отмечают, что валентные углы SiOSi и OSiO для кварца составили $\sim 146,78^\circ$ и $\sim 107,905^\circ$, а первых пик связи Si-O равен $1,622 \text{ \AA}$ [2]. Полученные результаты распределение связи Si-O ($\pm 0,01$) и угол OSiO ($\pm \sim 1^\circ$), в то время как угол SiOSi имеет разброс в $\sim 49,3^\circ$ и отклонение медианы $\sim 6,6^\circ$. В целом реализованное силовое поле адекватно воспроизводит геометрические параметры кварцевого стекла и может быть использовано для широкомасштабного моделирования.

1. Изотова Е.Д., Рудакова М.А., Акберова Н.И. Молекулярная динамика кремниевых кислот в водном растворе: качественная и количественная характеристика олигомеров // Ученые записки Казанского университета. Сер. Физико-математические науки. 2020. Т. 162, № 1. С. 5–26.

2. Belton D.J., Deschaume O., Perry C.C. An overview of the fundamentals of the chemistry of silica with relevance to biosilification and technological advances // FEBS. J. 2010. 279. P. 1710–1720.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕЛЕНА ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Мирзоева А.А., Бахтиярлы И.Б., Бехбудова С.К.

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

Селен относится к числу редких элементов, которые широко применяются в различных областях современной техники: в электронной, промышленной, в производстве полупроводниковых материалов, термоэлектрогенераторов, халькогенидных стекол и т.д.

Как известно, селен обладает специфическими свойствами. По мере повышения степени чистоты выявляются его новые свойства, расширяются масштабы и специфика исследования. Интерес к селену в последнее время особенно вырос в связи с интенсивным развитием техники.

Отметим, что с расширением области его применения возникает необходимость интенсивного изучения химии, физико-химических свойств и технологии получения чистого и сверхчистого селена. Основным источником получения селена являются промежуточные продукты производства тяжелых, цветных, благородных материалов и отходы химических предприятий. Технический селен не может быть использован во многих областях современной техники, которые предъявляют повышенные требования к его чистоте.

Для рафинирования применяют различные химические и физические методы. Химические методы очистки селена включают окисление технического селена до двуокисиселена, затем восстановление его до элементарного состояния. Физические методы применяют в последней стадии очистки. Завершающей стадией рафинирования технического селена является, электроосаждение его из органических растворителей. Для получения селена высокой степени чистоты, использовали метиловый, этиловый и пропиловые спирты.

С целью получения селена высокой степени чистоты, а также для нахождения оптимальных условий получения селена высокой степени чистоты, учитывали молярные и удельные электропроводности спиртных растворов.

Удельная и молярная электропроводность метилспиртовых растворов SeCl_4
при $t=25\pm 0,05$ °С.

SeCl_4 , моль/л	\sqrt{M}	$\kappa, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	μ	$R \cdot \text{Ом} \cdot \text{см}$
1,2	1,095	0,04004	33,33	0,95
0,50	0,7071	0,0339	67,8	1,12
0,1	0,3162	0,01434	143,4	2,65
0,01	0,1	0,0214	214	17,7

Из таблицы следует, что спиртовые растворы SeCl_4 обладают высокой степенью электропроводности.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГЕТЕРОБИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II), НИКЕЛЯ (II) И МЕДИ (II) С ДИЭТИЛЕНТРИАМИНПЕНТАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Павловская А.Р., Щеглова Н.В.

Марийский государственный университет
424000, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, д. 1

Исследование гетерополиядерных комплексных соединений переходных металлов, обладающих уникальными магнитными, оптическими, биохимическими свойствами, имеет важное значение для промышленности, технологии и медицины. Поэтому изучение процессов образования координационных частиц с различным сочетанием металлоцентров, обеспечивающих возможность получения материалов с заданными свойствами является актуальной задачей современной координационной химии.

Методом молекулярной адсорбционной спектроскопии в видимой области спектра исследованы гомо- и гетероядерные комплексы кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с диэтилентриаминпентауксусной кислотой (H_5X) в водных растворах. Определены оптимальные условия формирования в растворах протонированных и депротонированных моноядерных, гомо- и гетеробиядерных комплексонатов металлов. Показано, что в растворах последовательность координации полидентатным лигандом катионов разных металлов в исследованных системах различается. Так в системе $Co(II):Cu(II):ДТПА=1:1:1$ хелатирование полиаминополикарбоксилатным реагентом реализуется в интервале $\Delta pH=0,3-0,7$ с формированием хелата меди(II) состава $[CuHX]^{2-}$, устойчивого при $\Delta pH=0,8-1,3$. В менее кислых средах ($\Delta pH=1,4-3,6$) образуется гетеробиядерный комплекс состава $[CoCuX]^-$, стабильный при $\Delta pH=3,7-7,4$. При переходе в щелочные растворы ($pH>7,5$) наблюдается гидролитическое разложение гетерометаллического хелата с выделением в твердую фазу гидроксида меди(II), а в растворе регистрируется моноядерный ДТПА-хелат кобальта(II). В системе $Ni(II):Cu(II):ДТПА=1:1:1$ процессы комплексообразования наблюдаются уже при $pH=0-0,2$, а в растворах регистрируются ДТПА-комплексонаты никеля(II) составов $[NiH_2X]^-$ и $[NiHX]^{2-}$. В интервале $\Delta pH=0,2-2,7$ в растворе формируются гетерометаллические хелаты составов $[NiCuHX]^0$ и $[NiCuX]^-$, устойчивые при $\Delta pH=2,7-7,2$. Последующее понижение кислотности среды также обуславливает выделение малорастворимого гидроксида меди(II) и образованием раствора моноядерного ДТПА-хелата никеля(II). Состав гетерометаллических комплексов исследованных систем подтвержден методом серий насыщения в растворах с оптимальной кислотностью среды. Для гетеробиядерных ДТПА-хелатов составов $[CoCuX]^-$, $[NiCuHX]^0$ и $[NiCuX]^-$ численные значения логарифмов констант устойчивости составили соответственно 22,94; 21,68 и 27,57, следовательно, наибольшую термодинамическую стабильность разнометалльных диэтилентриаминпентаацетатов растворах обеспечивает комбинация катионов никеля(II) и меди(II) в координационной сфере комплексоната.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЛИТИЙ НИКЕЛЬ/КОБАЛЬТ ОРТОФОСФАТОВ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Сёмкин М.А.^(1,2), Урусова Н.В.^(1,3), Хосер А.⁽⁴⁾, Пирогов А.Н.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт физики металлов УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 18

⁽³⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

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

⁽⁴⁾ Берлинский центр материалов и энергии им. Гельмгольца

14109, г. Берлин, ул. Хан-Мейтнер-Плац, д. 1

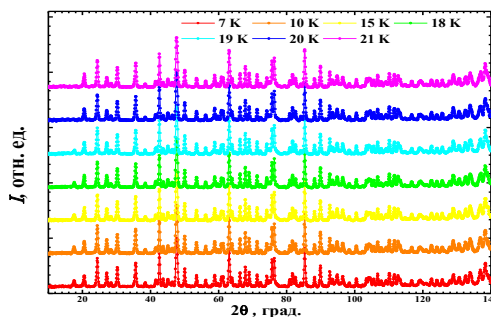
На порошковом дифрактометре высокого разрешения E9 FIREPOD (г. Берлин, Германия) получены нейтронограммы соединений $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{PO}_4$ и $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ при в интервале температур от 7 до 21 К. Интерес исследования кристаллической структуры $\text{Li}(\text{Ni}/\text{Co})\text{PO}_4$ при низкой температуре связан с переходом этих соединений в магнитоупорядоченное состояние и появлением магнитоэлектрических свойств.

Нейтронограммы соединений $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{PO}_4$ (например, см. рисунок) и $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ хорошо описываются, в рамках орторомбической структуры оливина (пространственная группа $Pnma$). Ионы Li^+ занимают позиции $4a$ с координатами $(0, 0, 0)$, ионы $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ занимают позиции $4c$ с координатами $(x, 0.25, z)$, ионы P^{5+} находятся в узлах $4c$ $(x, 0.25, z)$, а ионы O^{2-} расположены в узлах $4c$ $(x, 0.25, z)$ и $8d$ (x, y, z) .

При увеличении содержания кобальта в соединениях $\text{Li}(\text{Ni}/\text{Co})\text{PO}_4$ наблюдается рост параметров элементарной кристаллической ячейки за счет большего среднего ионного радиуса ионов кобальта по сравнению

с никелем. Влияние низких температур оказывает обратный эффект и приводит к линейному уменьшению объема ячейки, при сохранении группы симметрии. Величина валентных углов $\text{Ni}/\text{Co}-\text{O}-\text{Ni}/\text{Co}$ и длины связей участвующие в косвенном обменном взаимодействии оказываются благоприятными для формирования ниже 18 К антиферромагнитной структуры соединений $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{PO}_4$ и $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ с упорядочением магнитных моментов вдоль кристаллографической оси- c .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-60011.

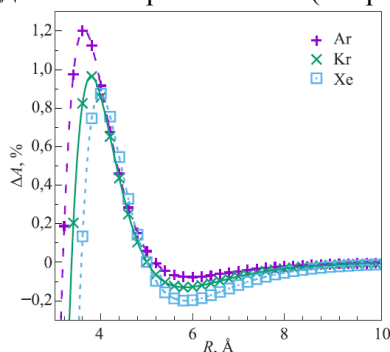


Экспериментальные нейтронограммы $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ от 7 К до 21 К

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СДВИГА КОНСТАНТЫ СТВ
АТОМА LI В МАТРИЦАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ**Тараканова А.С.⁽¹⁾, Каморзин Б.Б.⁽²⁾, Клещина Н.Н.⁽¹⁾⁽¹⁾ Московский государственный университет
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1⁽²⁾ Сколковский институт науки и технологий
121205, г. Москва, Большой бул., д. 30, стр. 1

Одной из задач изучения матрично-изолированных атомов является определение геометрии сайтов захвата, а также сопоставление их со спектральными полосами. Спектры ЭПР могут быть более информативны, чем оптические, так как уширение полосы в них, как правило, существенно меньше, чем в оптических спектрах различных сайтов захвата.

В настоящей работе на примере атома лития, являющимся самым простым примером матрично-изолированного металла, была предложена методика моделирования ЭПР спектров атома Li в кристаллах инертных газов Ar, Kr и Xe (Li@RG) в рамках модели, основанной на анализе выпуклых оболочек, позволяющей определять стабильные сайты захвата и их геометрию. Зависимость изотропной компоненты тензора СТВ A от расстояния в комплексах Li–RG была рассчитана в программном пакете ORCA с матрицами нерелаксированной плотности уровня CCSD в аддитивном приближении (см. рисунок).

Сдвиг константы A от расстояния в комплексах Li–RG

В системах Li@RG устойчивыми являются четыре сайта захвата: внедрение атома Li в октаэдрическую полость ГЦК ячейки Oh, вакансии замещения SS, тетраэдрическая TV и октаэдрическая HV вакансии. В ходе работы, учитывая особенности спектров, полученных при различном приготовлении образцов в трех разных матрицах, было получено, что для наиболее устойчивых сайтов захвата сдвиги константы A в ЭПР спектрах составляют: 11,4% для вакансии SS в системе Li@Ar, 8,9% для вакансии SS и 0(3)% для сайта IS(OH) в системе Li@Kr и 6,5% для вакансии SS в системе Li@Xe.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 17-13-01466).

АТТЕСТАЦИЯ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА**С КАТОДОМ $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$** *Урсова А.С., Брюзгина А.В., Визнер А.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Описанный недавно в литературе сложный оксид состава $Y_2Ba_3Fe_3Co_2O_{13+\delta}$ [1] представляет собой редкий пример сложной перовскитоподобной сверхструктуры, включающей не только упорядоченное расположение существенно различающихся по размеру катионов Y и Ba в А-подрешетке, но и близких по размеру и химической природе Co и Fe в В-подрешетке.

Целью настоящей работы явилась сборка топливной ячейки с исследуемым оксидом состава $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$ в качестве материала катода. В качестве электролита был выбран галлат лантана состава $La_{0.88}Sr_{0.12}Ga_{0.82}Mg_{0.18}O_{3-\delta}$ (LSGM). Во избежании химического взаимодействия между катодом и электролитом использовали защитную прослойку из стабилизированного самарием диоксида церия $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ (SDC). В качестве анодных материалов применяли молибдат стронция $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$ (SNMO) или кермет SDC-Ni/NiO, который готовили путем смешения порошков SDC и NiO в массовом соотношении 1:2.

Предварительно была проведена оценка химического взаимодействия между SNMO и LSGM в условиях сборки топливной ячейки.

Материал катода состава $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$ был получен по глицерин-нитратной технологии при 1100 °С на воздухе. Методом просвечивающей электронной микроскопии была определена структура оксида « $a_p \times a_p \times 5a_p$ », где a_p – параметр идеального кубического перовскита. Методом Ритвелда рассчитаны параметры элементарной ячейки образца в зависимости от температуры.

Методом контактных отжигов исследована химическая совместимость с материалом электролита при исследуемых температурах.

Готовая топливная ячейка помещалась в высокотемпературную печь и нагревалась до температуры измерений со скоростью 50 °С/ч. Температуру в печи при нагреве/охлаждении и во время эксперимента контролировали при помощи термомпары.

Аттестацию выполняли путем снятия вольт-амперных характеристики (ВАХ) при заданной температуре: постепенно уменьшали сопротивление на магазине с 100000 до 1 Ом, фиксируя при этом значения напряжения. Измерения были проведены при 700, 750, 800 и 850 °С.

1. Lebedev O.I., Turner S., Caignaert V. et al. Exceptional layered ordering of cobalt and iron in perovskites // Chem. mater. 2016. V. 28. P. 2907–2911.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 18-73-00030.

КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ $\text{BaCo}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ *Малышкин Д.А., Новиков А.Ю., Седнев-Луговой А.Л., Цветков Д.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), представляя собой перспективный и экологически безопасный источник энергии высокой эффективности, достаточно продолжительное время вызывают большой интерес исследователей по всему миру. Повышение экономической привлекательности данных устройств и расширение круга материалов, пригодных для использования, требует снижения рабочей температуры до 600–800 °С и ниже. В этом смысле интересной альтернативой традиционным ТОТЭ с кислородпроводящим электролитом являются топливные элементы на основе протонпроводящих оксидных материалов. Преимуществами таких устройств являются пониженные температуры эксплуатации, отсутствие разбавления топлива (водорода) парами воды и, как следствие, потенциально большая полнота использования топлива, более высокая ЭДС и более простая конструкция анодной секции. Всё отмеченное выше приведёт к существенному удешевлению стоимости топливного элемента. Однако, несмотря на очевидные преимущества таких устройств, огромную проблему для разработки ТОТЭ с протонпроводящим электролитом представляет поиск подходящих электродных материалов, особенно для катода. Для преодоления указанной проблемы необходима разработка принципиально новых оксидных материалов с тройной смешанной проводимостью – протонной, кислородной и электронной.

Целью настоящей работы является изучение зависимости кислородной нестехиометрии $\text{BaCo}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ от температуры и парциального давления кислорода.

Методом термогравиметрического анализа была определена зависимость кислородной нестехиометрии $\text{BaCo}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ от температуры и парциального давления кислорода. На основе полученных результатов была построена равновесная $p\text{O}_2$ – T – δ диаграмма.

Была предложена модель дефектной структуры $\text{BaCo}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, в рамках которой аналитическим методом получено теоретическое уравнение $\lg(p\text{O}_2/\text{атм}) = f(\delta, T)$, верифицированное на основе экспериментальных данных. Используя полученные в результате регрессионного анализа параметры, были определены температурные зависимости констант равновесия процессов дефектообразования и рассчитаны концентрации всех типов дефектов в зависимости от кислородной нестехиометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации № 075-15-2020-521.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В РЯДУ $\text{BaCo}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ *Новиков А.Ю., Малышкин Д.А., Цветков Д.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В связи с проблемой истощения природных ресурсов, издавна служивших источником энергии, большое внимание стало уделяться альтернативной энергетике, в том числе энергетике, основанной на использовании твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Рабочая температура данных устройств достаточно высока (850–1100 °С), поэтому в настоящее время решается задача коммерциализации ТОТЭ путем поиска новых материалов и исследования их свойств с целью снижения рабочей температуры и повышения КПД. Одним из перспективных путей является разработка ТОТЭ на основе протонпроводящего электролита, обладающих сравнительно низкими температурами эксплуатации (600–800 °С) и высоким КПД. Поиск соединений, обладающих тройной проводимостью – протонной, электронной и кислородно-ионной – является одной из основных задач для развития данных источников энергии.

Целью данной работы является синтез соединений в ряду $\text{BaCo}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$, изучение границ устойчивости сложного оксида $\text{BaCo}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и его свойств, таких как: электропроводность и водопоглощение.

Синтез образцов в ряду $\text{BaCo}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ проводили по глицерин-нитратной технологии с последующей ступенчатой термообработкой в интервале температур 1000–1100 °С на воздухе. По данным РФА было установлено, что только образцы с $x = 0.2$ и 0.33 являются однофазными.

Исследование устойчивости $\text{BaCo}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ проводили в интервале температур 25–1100 °С в атмосфере воздуха. Образцы выдерживали около 250-ти часов при заданных условиях (температура, $\lg(\text{pH}_2\text{O})$), после чего анализировали фазовый состав методом РФА. Было выявлено, что соединение разлагается при комнатной температуре во влажной атмосфере, а также в интервале температур 500–900 °С на воздухе.

Изучение процесса гидратации образца $\text{BaCo}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ проводили методом термогравиметрического анализа в диапазоне температур 200–600 °С в атмосферах сухого ($\lg(\text{pH}_2\text{O}/\text{атм}) = -3.57$) и влажного ($\lg(\text{pH}_2\text{O}/\text{атм}) = -1.67$) синтетического воздуха в изотермическом и динамическом режимах. Сухую атмосферу задавали пропусканием газа через свежeproкаленные цеолиты, влажную – барботированием газа через дистиллированную воду заданной температуры.

Электропроводность $\text{BaCo}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ исследовали 4-х контактным методом на постоянном токе в интервале температур 200–550 °С в сухой и влажной атмосферах азота.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации № 075-15-2020-521.

**СИНТЕЗ ФАЗ РАДДЛСДЕНА – ПОППЕРА $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$)
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Ожиганов М.Э., Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.

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

Фазы Раддлсдена-Поппера с общей формулой $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3$) рассматриваются как перспективные катодные материалы для различных электрохимических устройств, в том числе, для твердооксидных топливных элементов. В то время как $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ является уже хорошо изученным соединением, свойства фаз более высоких порядков, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, остаются малоизученными ввиду сложностей, возникающих при получении и спекании этих материалов. Целью данной работы являлось получение однофазных порошков $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3$) для последующего исследования их электрохимических свойств методом импедансной спектроскопии.

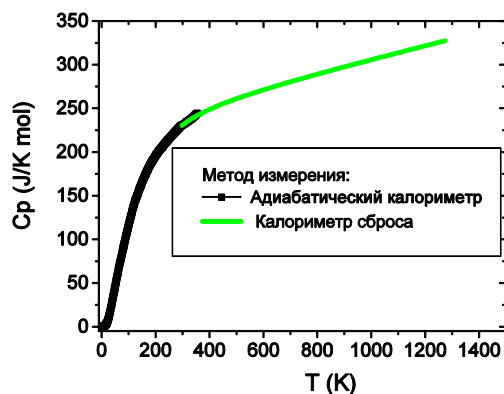
Образцы сложных оксидов $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ были синтезированы по цитрат-нитратной технологии. В качестве исходных веществ были взяты следующие реактивы: La_2O_3 (ЛаО-Д), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и моногидрат лимонной кислоты (х.ч.). Перед синтезом содержание адсорбированных паров воды в La_2O_3 было установлено методами термогравиметрического (ТГ) и рентгенофазового анализа (РФА). Для проведения ТГ анализа использовали термоанализатор Netzsch STA 409 PC. Порошок La_2O_3 помещался в алундовый тигель с последующим нагреванием до 1000 °С. Для определения содержания паров воды методом РФА был проведен синтез ряда образцов $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ с различным содержанием La_2O_3 . Результаты обоих экспериментов показали, что содержание паров воды в используемом La_2O_3 составляет $\approx 15\%$. Принимая во внимание данную поправку, необходимые количества исходных веществ растворяли в азотной кислоте с добавлением моногидрата лимонной кислоты. Полученный раствор выпаривали на электрической плитке при температуре 250-300 °С. После термического разложения цитратно-нитратных прекурсоров порошки оксидов переносили в тигель и проводили предварительный отжиг при 1000 °С на воздухе для удаления остатков органических соединений. Затем полученные порошки отжигали не менее 5 раз при 1100 °С с промежуточным перетираем в среде этилового спирта. Общее время отжига образцов при 1100 °С достигало 120 ч.

Фазовый состав образцов был исследован методом РФА. Съёмку дифрактограмм осуществляли на порошковом рентгеновском дифрактометре XRD-7000 Maxima (Shimadzu) с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ излучения в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ с шагом $0,04^\circ$ и с экспозицией 2-5 секунды в каждой точке. Полученные дифрактограммы анализировали в программе Match! с использованием базы данных ICDD PDF-2 и COD. По результатам РФА было установлено, что все исследованные образцы были получены однофазными.

ПРИРАЩЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ *Седнев-Луговец А.Л., Цветков Д.С., Малышкин Д.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ со структурой двойного перовскита являются перспективными материалами для катодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и кислород-проводящих мембран. Однако, до настоящего времени большинство исследований этих соединений были сосредоточены на их структуре, кислородном обмене, электрохимических свойствах или их практическом применении, в то время как термодинамические свойства кобальтитов $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ до сих пор практически не исследованы, хотя хорошо известно, что помимо огромного фундаментального значения термодинамических свойств для понимания физико-химических свойств твердых тел, они также имеют важные практические приложения. Например, температурные зависимости свободной энергии Гиббса для всех участников реакции позволяют предсказать химическую совместимость веществ, информация о которой крайне необходима при конструировании ТОТЭ.

В настоящей работе были исследованы термодинамические свойства двойного перовскита $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в широком интервале температур. Образцы были синтезированы глицерин-нитратным методом, фазовый состав образцов был подтвержден методом РФА. Зависимость теплоемкости от температуры была измерена в интервале 7–353 К при помощи вакуумного адиабатного калориметра. Приращения энтальпии изучаемого кобальтита были измерены на высокотемпературном калориметре сброса МНТС-96 в температурном интервале 373–1273 К. Значения теплоемкости, полученные в высокотемпературном и низкотемпературном интервале прекрасно согласуются друг с другом, как показано на рисунке.

Зависимость теплоемкости $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от температуры

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2019-1924).

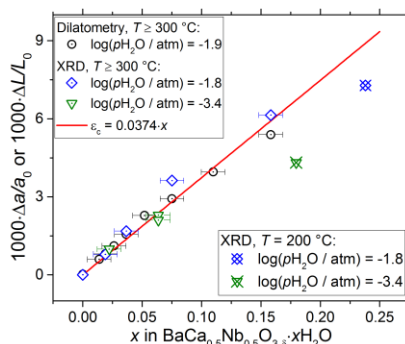
ХИМИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ $\text{BaCa}_{(1+y)/3}\text{Nb}_{(2-y)/3}\text{O}_{3-\delta}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (BCN)Серда В.В.^(1,2), Малышкин Д.А.^(1,2), Седнев А.Л.^(1,2),Иванов И.Л.⁽¹⁾, Цветков Д.С.⁽¹⁾⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Перспективные протонпроводящие оксиды $\text{BaCa}_{(1+y)/3}\text{Nb}_{(2-y)/3}\text{O}_{3-\delta}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (BCN) с $y = 0.18$ (BCN18) и 0.5 (BCN50) обладают высоким водопоглощением из-за повышенной концентрации в них кислородных вакансий, способных к гидратации. Это делает BCN удобными модельными объектами для исследования химической деформации, вызываемой водопоглощением. Спеченные керамические образцы BCN были синтезированы при помощи стандартного керамического метода с финальной температурой отжига 1600°C . Химическое расширение BCN18 и BCN50 было измерено с помощью dilatометрического метода (Netzsch DIL402C) и метода рентгенографического анализа *in situ* (Shimadzu 7000S). Было обнаружено, что из-за медленной кинетики гидратации плотноспеченной керамики BCN при пониженных ($\leq 300^\circ\text{C}$) температурах получить равновесные данные по химическому расширению с помощью dilatометрии достаточно трудно; кинетика обмена используемых для рентгенографического анализа порошкообразных образцов водой с атмосферой заметно быстрее. Тем не менее, как показано в качестве примера на рисунке, результаты, полученные разными методами, в целом неплохо сходятся между собой.



Относительное удлинение BCN50 в зависимости от содержания воды в оксиде

Для BCN18 также обнаружено достаточно хорошее соответствие между химическим расширением, измеренным в данной работе, и литературными данными. Полученные результаты были использованы при разработке модели химической деформации.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ, проект СП-3103.2018.1.

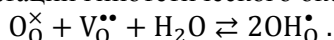
**МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ,
ВЫЗВАННОЙ ГИДРАТАЦИЕЙ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ**

Серeda В.В.^(1,2), Малышкин Д.А.^(1,2), Цветков Д.С.⁽¹⁾, Зуев А.Ю.⁽¹⁾

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Ранее разработанная простая феноменологическая модель для описания химической деформации, вызванной восстановлением оксидов, была модифицирована с целью применения ее к вызванному гидратацией химическому расширению. Рассмотрим реакцию гидратации гипотетического оксида $\text{AVO}_{3-\delta-x} \cdot x\text{H}_2\text{O}$:



Предположим, что образование вакансий кислорода в оксиде приводит к изменению координационного числа (CN) катионов в ее ближайшем окружении. В свою очередь, это вызывает изменение эффективного радиуса катионов, которое, принимая во внимание близкую к линейной зависимость радиуса катионов от CN, можно представить в виде

$$\begin{aligned} r_\text{A} &= a + m \cdot \text{CN} = a + m(12 - 4\delta), \\ r_\text{B} &= b + n \cdot \text{CN} = b + n(6 - 2\delta), \end{aligned}$$

где коэффициенты a , m , b и n зависят от природы катионов А и В и могут быть найдены из литературных данных (например, таблиц ионных радиусов Шеннона). Если представить химическую деформацию как относительное изменение средневзвешенного радиуса ионов в кристаллической решетке оксида, то выражение для величины химической деформации, вызванной заполнением водой вакансии кислорода, запишется следующим образом:

$$\varepsilon_\text{с} = \frac{\sum_i (c_i r_i - c_{i0} r_i)}{\sum_i c_{i0} r_i} = \frac{2x(2m + n + r_{\text{OH}_\text{O}^\bullet} - r_{\text{O}_\text{O}^\times})}{a + m(12 - 4\delta) + b + n(6 - 2\delta) + 3r_{\text{O}_\text{O}^\times}},$$

где c_i and r_i – концентрации и радиусы различных узлов кристаллической решетки. Используя данное выражение, были рассчитаны зависимости $\varepsilon_\text{с}$ от состава (содержания воды), а также коэффициенты химического расширения, для ряда протонпроводящих оксидов – $\text{BaCa}_{(1+y)/3}\text{Nb}_{(2-y)/3}\text{O}_{3-\delta} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (BCN), $\text{BaZr}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BZY), $\text{BaZr}_{1-y}\text{Sc}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BZS), $\text{BaCe}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BCY). Обнаружено, что предсказанные в рамках предложенной модели величины химической деформации неплохо сходятся с результатами измерений и DFT-расчетов, приведенными в литературе, особенно если учесть значительный разброс, присущий в данном случае литературным данным.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ, проект СП-3103.2018.1.

**СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ ОБЩЕГО СОСТАВА***Головачев И.Б., Немченко В.А., Трушников А.А., Килина А.А.,
Мычинко М.Ю., Волкова Н.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Исследование перовскитоподобных фаз состава $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3-\delta}$ (где А – лантаноид, частично замещенный щелочноземельным металлом А', а В и В' – атомы 3d-металла) является одной из наиболее перспективных задач современной химии. Данные сложные оксиды могут использоваться в качестве кислородных мембран, электродов топливных элементов и т.д. Поэтому, целью данной работы является исследование кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и электротранспортных свойств перовскитоподобных оксидов общего состава $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Ni, Co, Cu; $x=0 - 0.3$) в зависимости от температуры на воздухе.

Образцы $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Ni, Co, Cu; $x=0 - 0.3$) были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Отжиг образцов проводился при температуре 1000-1100 °С на воздухе в течение 120 часов с промежуточными перетираниями и с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что кобальт замещенные твердые растворы являются однофазными во всем интервале составов, а образцы $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Ni, Cu) при $x = 0.1$. Кристаллическая структура всех однофазных оксидов была описана в рамках кубической элементарной ячейки (пр. гр. *Rm3m*). Содержание кислорода в $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Ni, Co, Cu; $x=0 - 0.3$), определяли методом йодометрического титрования. Показано, что увеличение концентрации кобальта в оксидах приводит к уменьшению содержания кислорода ($3-\delta$), тогда как ведение никеля практически не влияет на величину кислородной нестехиометрии. Температурные зависимости содержания кислорода всех образцов были определены методом термогравиметрического анализа. Из полученных данных были рассчитаны зависимости средней степени окисления 3d-металлов от температуры. Температурная зависимость относительного линейного расширения сложных оксидов была измерена на dilatометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 25–1000 °С на воздухе. Из полученных данных были рассчитаны коэффициенты термического расширения (КТР) всех однофазных твердых растворов $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$. Электротранспортные свойства оксидов изучали с помощью 4-контактного метода в зависимости от температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-00822 мол_а.

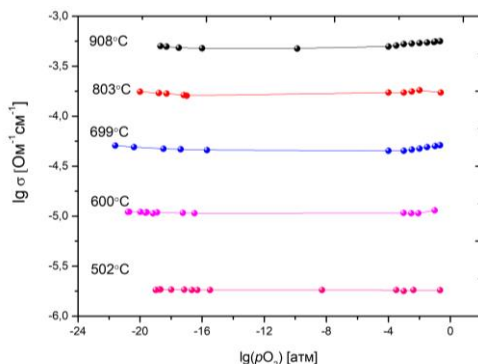
**СЕКЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПИРОХЛОРА $Gd_{1.7}Li_{0.3}Zr_2O_{6.7}$ *Бузина А.Ф., Анохина И.А., Анимица И.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Изучение транспортных свойств материалов является важной задачей с точки зрения их использования в прикладной электрохимии. Область применения того или иного материала определяется набором конкретных свойств. Так, материалы, в которых доминирующими дефектами являются электроны или дырки могут применяться в качестве электродов. Если преобладают атомные дефекты и доминирует ионная проводимость, то вещество можно применять в качестве электролитов или датчиков.

В данной работе были изучены транспортные свойства твёрдого раствора со структурой пироклора состава $Gd_{1.7}Li_{0.3}Zr_2O_{6.7}$. Так как данная фаза изучается с целью применения в качестве датчика на кислородсодержащие примеси в оксидно-галогенидных расплавах, то важно знать поведение ионной проводимости в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода.

Нами были проведены измерения электропроводности образцов, полученных твердофазным методом и модифицированным методом Печини. Измерения проводились при варьировании парциального давления кислорода при разных температурах (см. рисунок).



Зависимость логарифма удельной электропроводности от логарифма парциального давления кислорода для образца, полученного модифицированным методом Печини

Во всем интервале парциальных давлений кислорода при всех температурах наблюдается плато, то есть образцы имеют широкую область доминирования ионной проводимости. Из экспериментальных данных были рассчитаны числа переноса ионов, которые примерно равны единице для обоих образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-43-660033p_a.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Са-ЗАМЕЩЕННЫХ ОКСИДОВ
La₂Zr₂O₇ ВО ВЛАЖНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ
И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ АТМОСФЕРАХ**

*Воротников В.А.^(1,2), Беляков С.А.⁽¹⁾, Лесничёва А.С.^(1,2), Строева А.Ю.^(1,2),
Плеханов М.С.⁽¹⁾, Кузьмин А.В.^(1,2)*

⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Протонпроводящие материалы необходимы в создании различных электрохимических устройств. Наибольшую протонную проводимость демонстрируют материалы со структурой типа перовскита. Однако, материалы со структурой типа пирохлора, в том числе La_{2-x}Ca_xZr₂O₇, представляют фундаментальный интерес благодаря их высокой термической и химической стабильности, а также выделяются на фоне перовскитных систем низким граничнозерненным сопротивлением, малым вкладом электронной проводимости в кислород-содержащих атмосферах. В широком температурном интервале вклад протонной проводимости таких соединений нелинейно изменяется, а при температурах ниже 650 °С в восстановительной атмосфере цирконаты лантана являются чистыми протонными проводниками.

Обнаруженный в литературе ограниченный предел растворимости водяного пара в La_{2-x}Ca_xZr₂O₇ указывает на некие барьеры, которые могут быть объяснены, как структурной неэквивалентностью кислородных позиций, так и фазовой и элементной неоднородностью керамики. Цель работы – выявить причины этих ограничений за счет комплексного рассмотрения фазового и элементного состава материалов, влияния давлений кислорода и паров воды на парциальные проводимости: протонную, кислород-ионную и электронную.

Получена плотная керамика La_{2-x}Ca_xZr₂O₇ (x=0,05;0,1), микроструктура которой изучена методом растровой электронной микроскопии, а фазовый состав и кристаллическая структура – методом рентгеновской дифракции. Влияние состава газовой атмосферы на структуру охарактеризовано методом высокотемпературной дилатометрии. Числа переноса протонов, ионов кислорода и электронов были получены методом ЭДС на газовой концентрационной ячейке. Общая проводимость керамических образцов измерена четырехзондовым методом на постоянном токе в окислительных и восстановительных условиях. Вклад сопротивления границ зерен изучен методом спектроскопии электрохимического импеданса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-13-00053). Аналитическая часть работы выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

МОДИФИКАЦИЯ ИОННОГО СОСТАВА НИОБАТА И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ В КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ*Вьюгин Н.А.⁽¹⁾, Хохлов В.А.^(1,2), Докутович В.Н.⁽¹⁾, Боброва К.О.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Ниобат и танталат лития являются практически важными акусто- и оптоэлектрическими материалами и сегнетоэлектриками. Изменение их ионного состава может привести к улучшению эксплуатационных свойств. В литературе практически отсутствуют данные о химическом взаимодействии этих веществ даже с наиболее распространёнными солевыми расплавами. Цель настоящей работы - изучить возможность модификации химического состава ниобата и танталата лития в хлоридных расплавах.

Эксперименты проводили следующим образом: синтезированные порошки ниобата и танталата лития выдерживали в расплавленных солевых смесях $0.5\text{LiCl}-0.5\text{KCl}$, $0.35\text{CaCl}_2-0.65\text{LiCl}$, $0.4\text{CaCl}_2-0.6\text{KCl}$ пять часов при температурах 700 либо 750 °С в аргоновой или воздушной атмосфере. После опытов охлажденные до комнатной температуры оксидно-солевые смеси растворяли в воде, осадки отделяли фильтрованием, промывали и сушили.

Полученные образцы исследовали методами рентгеновской диффракции (РФА), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), энергодисперсионного анализа (ЭДА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Элементный химический состав солевых реакционных сред определяли методом атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Обработанные в расплаве $\text{LiCl}-\text{KCl}$ порошки согласно данным РФА не содержали соединений калия, что свидетельствовало об отсутствии его взаимодействия с ниобатом и танталатом лития. В то же время результаты анализа осадков, полученных после выдержки порошков LiNbO_3 и LiTaO_3 в расплавах $0.35\text{CaCl}_2-0.65\text{LiCl}$ и $0.4\text{CaCl}_2-0.6\text{KCl}$ показали, что продукты взаимодействия, кроме исходных веществ, содержали соединения кальция CaM_2O_6 , $\text{Ca}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$). Это было также подтверждено данными КРС, СЭМ и ЭДА. Результаты элементного химического анализа этих реакционных смесей после опытов указывали на значительное увеличение в них концентрации лития.

Результаты исследования продемонстрировали возможность частичной или полной замены ионов лития в кристаллической решетке его ниобата или танталата на ионы кальция и существенное изменение морфологии продуктов гетеро-валентного замещения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00475а).

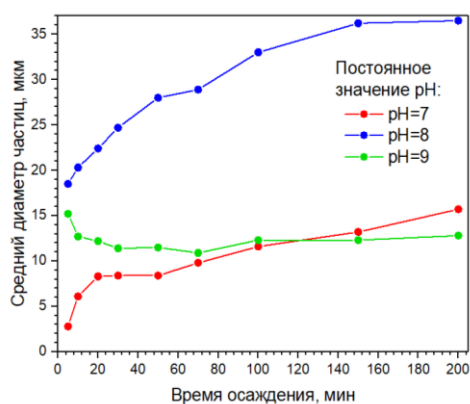
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СЛОИСТОГО ГИДРОКСОХЛОРИДА ГАДОЛИНИЯ-ЭРБИЯ

Гордеев Е.В., Поливода Д.О., Машковцев М.А., Берсенева М.А.

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

Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов – относительно новый класс слоистых неорганических соединений, обладающий уникальными оптическими, магнитными и ядерными свойствами. При использовании двух редкоземельных ионов наблюдается более интенсивная фотолюминесценция, и варьируя молярные соотношения этих RE так же наблюдается изменение интенсивности фотолюминесценции. Известно, что морфология и размер частиц влияет на фотолюминесценцию. Поэтому, целью данной работы является исследование влияния pH осаждения на свойства гидроксохлорида гадолиния-эрбия.

Образцы были получены с помощью контролируемого двухструйного осаждения. Хлоридный раствор гадолиния-эрбия, с молярным отношением Gd:Er составляющую 99:2, подаётся в общий реакционный объём, содержащий хлорид аммония, одновременно с раствором аммиака. Скорости подачи хлоридного и аммиачного растворов подбирались таким образом, чтобы pH реакционного объёма оставалась постоянной на уровне 7, 8 и 9 (см. рисунок). На протяжении всего осаждения были отобраны пробы для определения динамики роста частиц. С помощью метода лазерной дифракции было установлено, что при постоянном значении pH 7 и 8 наблюдается монотонный рост среднего диаметра частиц, а при pH 9 размер частиц оставался примерно на одном уровне.



Изменение среднего диаметра частиц от времени осаждения

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение люминесцентных свойств оксидных систем, которые будут получены из этих образцов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-00188).

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕДИНИЧНОЙ ЯЧЕЙКИ ТОТЭ

*Иванов А.В.^(1,2), Плеханов М.С.^(1,2), Строева А.Ю.^(1,2),
Тропин Е.С.⁽²⁾, Кузьмин А.В.^(1,2)*

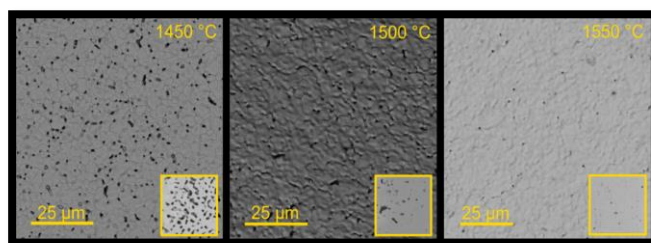
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Возникший в последние десятилетия интерес к альтернативной энергетике стимулировал активные разработки генераторов энергии на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). На мощностные характеристики топливной ячейки влияют множество факторов, одним из которых является величина сопротивления электролитной мембраны. Увеличения эффективности ТОТЭ можно добиться снижая толщину электролита при формировании его в виде тонкой пленки на несущем электроде. Использование электрод-несущей конструкции и необходимость использования высоких температур формирования пленки приводит к ухудшению характеристик электрода. Поэтому с уменьшением вклада сопротивления электролита в потери мощности, на первый план выходит проблема эффективной и долговременной работы электродов.

Цель данной работы – изучение влияния условий формирования пленочного электролита на несущем аноде на характеристики топливной ячейки.

В данной работе проведено исследование процессов совместного спекания слоев ячейки ТОТЭ (см. рисунок). Изучено влияние микроструктуры электродов на характеристики топливной ячейки методами вольтамперометрии, импедансной спектроскопии.



Микрофотографии поверхности и шлифов поперечного сечения плёнок SSZ на несущем Ni-YSZ электроде, полученных при температурах 1450, 1500 и 1550 °С

При проведении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

**ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ
Cu – Ni, Cu – Mn В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ
АЗОТА И КИСЛОРОДА**

Касимова А.Ф.⁽¹⁾, Решетников С.М.^(1,2), Аверкиев И.К.^(1,2), Бакиева О.Р.⁽²⁾

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

⁽²⁾ Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, д. 34

Проведена серия экспериментов по облучению поверхности сплавов $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{20}$ $\text{Cu}_{80}\text{Mn}_{20}$ в импульсно-периодическом режиме с энергией ионов 30 кэВ с дозой облучения 10^{17} ион/см². В качестве имплантируемых ионов выбраны ионы азота и кислорода. Проведено исследование электрохимических показателей методом снятия поляризационных кривых в различных средах. Получены поляризационные кривые в широком диапазоне потенциалов, характеризующие поведение сплавов в исследуемых средах до и после радиационного воздействия. Исследования показали, что внедрение ионов азота и кислорода в поверхностные слои сплавов $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{20}$ и $\text{Cu}_{80}\text{Mn}_{20}$ вносит ряд существенных изменений. Результаты исследований, проведенных методами рентгено-фотоэлектронной спектроскопии показали, что после облучения происходит сегрегация в поверхностные слои более электроотрицательного компонента сплава. В поведении поляризационных кривых обнаружены особенности, нехарактерные для исходной необлученной поверхности. Кроме того, изменяется фазовый состав (обнаружены новые фазы) и химическое состояние компонентов сплава, повышается коррозионная устойчивость ионно-модифицированной поверхности.

Показано, что поведение поляризационных кривых значительно зависит от типа имплантируемых ионов, как в катодной, так и в анодной области потенциалов. Так в сплаве $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{20}$ облучение ионами азота существенно уменьшает плотности токов в катодной области потенциалов, в то время как ионы кислорода значительного влияния не оказывают. Однако для сплава $\text{Cu}_{80}\text{Mn}_{20}$ подобный эффект – уменьшение плотности токов в катодной области – вызван облучением ионами кислорода. Таким образом, показано, что тип имплантируемых ионов оказывает определяющее влияние на процесс электровосстановления кислорода на поверхности сплавов $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{20}$ $\text{Cu}_{80}\text{Mn}_{20}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Президиума РАН № 18-10-2-25. Работа была выполнена с использованием оборудования ЦКП «Поверхность и новые материалы» УдмФИЦ УрО РАН.

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК $Cd_xPb_{1-x}S$ ОТ СООТНОШЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПРЕКУРСОРОВ СОЛЕЙ СВИНЦА И КАДМИЯ

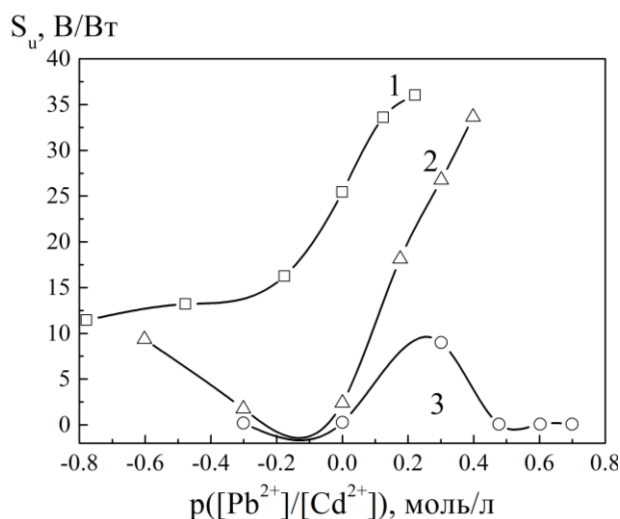
Кутявина А.Д.⁽¹⁾, Маскаева Л.А.^(1,2), Марков В.Ф.^(1,2)

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

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

Твёрдые растворы $Cd_xPb_{1-x}S$ – хорошо изученный материалы для микроэлектроники, которые нашли свое применение в различных устройствах: от солнечных элементов до детекторов инфракрасного излучения благодаря варьированию свойств узкозонного PbS за счет введения широкозонного сульфида кадмия ($E_g = 2.42$ эВ). Одним из самых простых и экономичных методов получения тонких пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ является метод гидрохимического осаждения, не требующий сложного и дорогостоящего оборудования, а возможность легкого изменения состава позволяет регулировать структуру, морфологию, и, следовательно, функциональные свойства получаемых покрытий.

На рисунке приведены зависимости вольт-ваттной чувствительности полученных слоёв от концентрации соли кадмия в растворе при различных исходных концентрациях свинца. Наименьшую фоточувствительность имеют слои с содержанием соли свинца в реакционной ванне 0.02 моль/л, что связано с увеличением содержания кадмия в полученных образцах в качестве индивидуальной фазы CdS и уменьшением доли кадмия в твердом растворе.



Зависимость вольт-ваттной чувствительности тонких пленок $Cd_xPb_{1-x}S$
от содержания $CdCl_2$ в реакционной смеси, полученных из ванн,
содержащих концентрации $Pb(CH_3COO)_2$, моль/л: 1 – 0.06; 2 – 0.04; 3 – 0.02

ВЛИЯНИЕ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НЕСУЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ LaScO_3 ДЛЯ ПРОТОННО-КЕРАМИЧЕСКИХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Лесничёва А.С.^(1,2), Тропин Е.С.^(1,2), Строева А.Ю.^(1,2), Воротников В.А.^(1,2),
Солодянкина Д.М.^(1,2), Беляков С.А.⁽¹⁾, Плеханов М.С.^(1,2), Фарленков А.С.^(1,2),
Кузьмин А.В.^(1,2), Ананьев М.В.^(1,2)*

⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

В настоящее время оксидные материалы со структурой перовскита типа $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ привлекают внимание исследователей из-за их высокой ионной проводимости и низкой энергии активации протонного транспорта в области температур 500–800 °С и все чаще применяются для создания протонно-керамических топливных элементов (ПКТЭ). Коммерциализация таких устройств возможна при использовании топливных ячеек трубчатой геометрии, основным преимуществом которых является термическая устойчивость при быстром запуске и/или многократном термоциклировании.

Одним из методов формирования трубчатых единичных ячеек с заданными геометрическими размерами является горячее шликерное литье под давлением (ГШЛ). Технологические особенности процесса литья подразумевают использование шликера, содержащего помимо керамической составляющей, органическую связку. При термической обработке органическое связующее выгорает, способствуя формированию пористой микроструктуры, что затрудняет применения таких изделий в качестве несущей электролитной основы ячеек ПКТЭ.

Простым и эффективным методом для получения газоплотной керамики является введение малых количеств спекающих добавок (например, р- и d-элементов) к исходному порошку электролита при синтезе. В настоящей работе изучено влияния малых (0.3 ÷ 1.0 мас.%) сверстехиометрических добавок CuO , ZnO , Al_2O_3 , NiO , Fe_2O_3 , Co_3O_4 и MoO_3 на физико-химические свойства протон-проводящего твердого электролита $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\alpha}$, полученного методом ГШЛ. Анализ результатов исследования микроструктуры, электропроводности в зависимости от температуры, парциального давления кислорода, времени, а также мощностных характеристик единичных ячеек ПКТЭ позволяет рассматривать состав электролита $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\alpha} + 0.5 \text{ мас.}\% \text{ Co}_3\text{O}_4$ как перспективный материал для формирования несущих основ трубчатых ячеек ПКТЭ.

Исследования выполнены в рамках работ по проекту «Комплексная платформа энергоснабжения “Топаз”. Компактный электрохимический генератор на органическом топливе с высокой удельной энергоемкостью», а также при частичной поддержке РНФ (проект 16-13-00053). Исследования проводились при использовании оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТВЕРДЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ УРАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА*Наливайко К.А., Титова С.М., Скрипченко С.Ю., Муравлева А.М., Балдина А.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Работа предприятий атомной промышленности неизбежно связана с образованием твердых радиоактивных отходов. На шламохранилищах урановых производств за десятилетия накоплены миллионы тонн урансодержащих отходов. Полная остановка конверсионных урановых производств приводит к необходимости ликвидации шламохранилищ, возникших за время эксплуатации предприятий. Эффективными методами переработки урансодержащих шламов является кислотное и карбонатное выщелачивание. Выбор выщелачивающего реагента зависит от физического и химического состава исходного шлама. Таким образом, целью данной работы являлось установление фазового и химического состава донного осадка хвостохранилища конверсионного уранового производства.

Согласно результатам рентгенофазового анализа (РФА), осадок на 45-50% состоял из $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и на 22-30% из CaCO_3 , также в составе обнаружено 10-15% CaF_2 , и 1-5% SiO_2 . Фазовый состав зависел от температуры сушки образцов шлама, до 60 °С, фазовый состав не менялся. При увеличении температуры сушки выше 80 °С, происходило дегидратирование $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и его переход в $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, в шламе обнаружено сложное гидратированное соединение, отвечающее по составу минералу таумаситу (8-10%). Фазы данного соединения не обнаружены в образцах, полученных при температуре сушки 80 °С и выше, при этом выявлены фазы высокогидратированных сульфатов алюминия и железа различной валентности близких по составу к минералам галотрихит (4%) и воласкиоит (0.5-0.9%). Наличие соединений урана методом РФА выявлено не было, поэтому можно полагать, что они составляют гетерофазную микропримесь. Это было подтверждено результатами микроструктурного анализа. Микроструктурный анализ, показал, что уран распределен в виде отдельных частиц разного размера от 1 до 10 мкм. Так как нейтрализация растворов, поступающих на подобные хвостохранилища производится известковым молоком, то уран предположительно может находиться в виде соединений с Са таких как: CaU_2O_7 , $\text{Ca}_2\text{U}_3\text{O}_{11}$, $\text{CaU}_4\text{O}_{13}$ и т.д.

Полученные в ходе исследований данные рентгенофлуоресцентного согласуются с результатами РФА относительно основных элементов химического состава шлама, таких как Са, S, F, O, C, Si. Помимо данных элементов зафиксировано значительное содержание Mg, Fe, Al и Na от 0,1 до 2% масс. Содержание урана в исследуемых образцах находится в интервале 0,153-0,162% и зависит от температурного режима сушки шлама. С ростом температуры процесса сушки происходит потеря массы осадка и соответственно возрастает массовая доля урана в конечной пробе.

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ДОПИРОВАННОГО $\text{La}_4\text{Sc}_2\text{Zn}_2\text{O}_{11}$ Пачина С.П.⁽¹⁾, Белова К.Г.^(1,2), Обрубова А.В.^(1,2), Анимица И.Е.⁽¹⁾⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Сложные оксиды со структурой перовскита давно зарекомендовали себя в качестве твердых электролитов для ТОГЭ. Одним из многообещающих классов являются перовскиты с формулой $\text{A}_4\text{B}'_2\text{B}''_2\text{O}_{11}$ ($\equiv \text{ABO}_{2.75}$), в которых в В-подрешетке упорядоченно расположены два сорта катионов, что обеспечивает довольно высокие значения таких характеристик как проводимость (например, $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Zr}_2\text{In}_2\text{O}_{11}$).

Целью данной работы был синтез подобного перовскита на основе вещества, широко используемого как матрица для синтеза новых электролитов с высокой проводимостью и химической стабильностью - LaScO_3 . В качестве второго катиона в подрешетке был выбран цинк, как добавка, снижающая температуру плавления и, соответственно, позволяющая улучшить качество керамики.

Таким образом, данная работа посвящена исследованию перовскита $\text{La}_4\text{Sc}_2\text{Zn}_2\text{O}_{11}$ и твердых растворов на его основе, основная цель работы – определить структуру этих соединений и аттестовать их общую электропроводность.

Для этого в работе твердофазным методом были синтезированы составы на основе $\text{La}_4\text{Sc}_2\text{Zn}_2\text{O}_{11}$ с гетеровалентным замещением части позиций (20%) как в А-, так и в В-подрешетке на ионы щелочноземельных металлов: ионы La^{3+} ($r = 1.36 \text{ \AA}$) были замещены на ионы Ca^{2+} ($r = 1.34 \text{ \AA}$), Sr^{2+} ($r = 1.44 \text{ \AA}$) и Ba^{2+} ($r = 1.61 \text{ \AA}$), ионы Sc^{3+} ($r = 0.745 \text{ \AA}$) – на ионы Mg^{2+} ($r = 0.72 \text{ \AA}$), Ca^{2+} ($r = 1.00 \text{ \AA}$). Факторы толерантности полученных соединений представлены в таблице:

Формула	Фактор толерантности (t)	Формула	Фактор толерантности (t)
$\text{La}_4\text{Sc}_2\text{Zn}_2\text{O}_{11}$	0.911	$\text{La}_{3.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Sc}_2\text{Zn}_2\text{O}_{11}$	0.911
$\text{La}_4\text{Sc}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_2\text{O}_{11}$	0.911	$\text{La}_{3.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_2\text{Zn}_2\text{O}_{11}$	0.912
$\text{La}_4\text{Sc}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Zn}_2\text{O}_{11}$	0.906	$\text{La}_{3.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Sc}_2\text{Zn}_2\text{O}_{11}$	0.915

Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры в температурном интервале 700 – 1400 °С, с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта в агатовой ступке после каждого шага синтеза. Фазовый состав контролировали с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА).

Кристаллическая решетка перовскита $\text{La}_4\text{Sc}_2\text{Zn}_2\text{O}_{11}$ описывается ромбической симметрией с *пр. гр. Pnma*. Твердые растворы также кристаллизуются в этом типе. Уточнение параметров решетки проводилось в программе FullProf-2011.

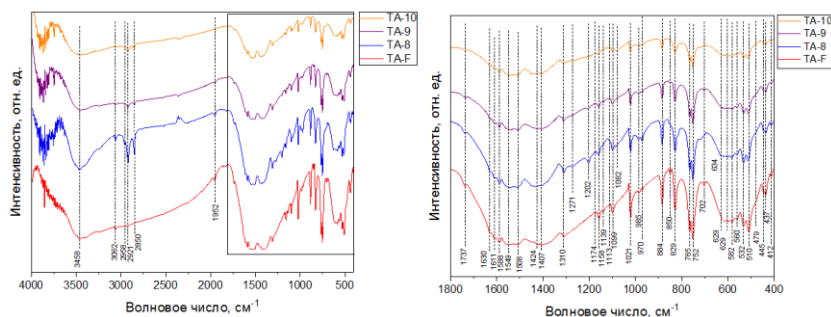
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОРГАН-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ИТТРИЯ-ЕВРОПИЯ

Поливода Д.О., Гордеев Е.В., Машковцев М.А., Берсенева М.А.

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

Редкоземельные элементы (РЗЭ) обладают уникальными оптическими свойствами, поэтому их применяют для изготовления люминисцентных материалов. Один из способов получения люминофоров является осаждение слоистых гидроксонитратов РЗЭ при постоянном значении pH. Введение в межслоевое пространство органических терефталат-ионов приводит к усилению интенсивности люминесценции иттрий-европиевых систем. Целью работы является изучение влияния условий интеркаляции на интенсивность люминесценции.

Осаждение гидроксонитратов иттрия-европия проводили с помощью одновременного дозирования раствора нитратных солей РЗЭ (Y:Eu = 95:5) и раствора аммиака в общий реакционный объём таким образом, чтобы значение pH в этом реакционном объёме оставалось на уровне 7. Для интеркаляции были приготовлены образцы с молярным соотношением терефталат-ионов к додецилсульфат-ионам 5:5 (ТА-8), 4:6 (ТА-9) и 3:7 (ТА-10), а также образец с добавкой формамида (ТА-F). Интеркаляцию проводили в автоклаве при температуре 90 °С в течение 24 часов. Полученные суспензии центрифугировали, промывали деионизованной водой и репульпировали в изопропиловом спирте. Далее полученные порошки сушили при 40 °С в течение 24 часов. Для подтверждения прохождения интеркаляции, были получены ИК-спектры (см. рисунок).



ИК-спектры полученных образцов

Было выявлено, что разное соотношение терефталат-ионов и додецилсульфат-ионов, а также введение формамида, влияет на степень интеркаляции.

Дальнейшее исследование будет направлено на получение тонких пленок и изучение их люминесцентных свойств.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-00188).

ЭЛЕКТРОПЕРЕНОС В ДВОЙНОМ ВАНАДАТЕ $\text{Na}_3\text{YbV}_2\text{O}_8$

Разгуляева В.М.⁽¹⁾, Леонидова О.Н.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

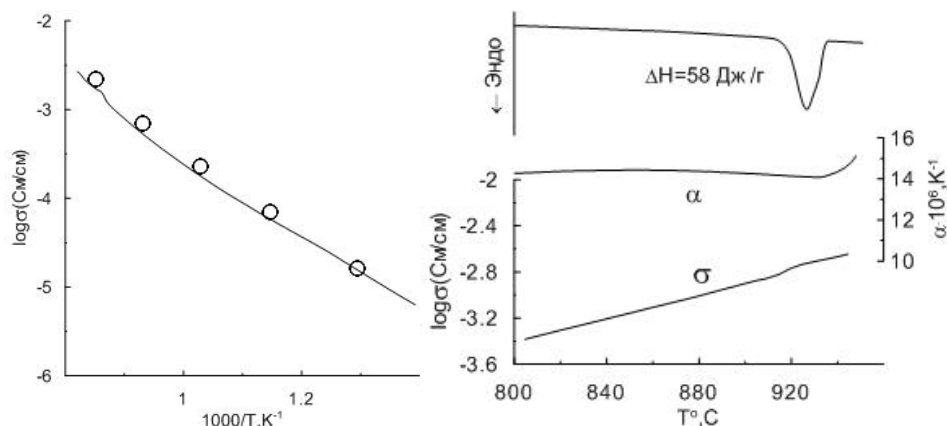
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

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

Сложные оксидные соединения с глазеритоподобной структурой $\text{Na}_3\text{R}(\text{VO}_4)_2$, где $\text{R}=\text{PЗЭ}$, известны как перспективные лазерные и оптические материалы. В $\text{Na}_3\text{R}(\text{VO}_4)_2$ каркас структуры образуют ванадиевые тетраэдры, между которыми размещаются катионы R^{3+} и Na^+ . Кроме того в структуре имеются незаполненные междоузлия, по которым могут двигаться ионы натрия, что позволяет рассматривать эти соединения как перспективные катионные проводники. В настоящей работе синтезирован двойной ванадат $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{VO}_4)_2$ и изучено влияние температуры на электропроводность, термическое расширение и фазовые превращения.

Обнаруженный на кривой ДТА эндотермический эффект (см. рисунок, слева) показывает, что выше 915°C у ванадата $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{VO}_4)_2$ имеется высокотемпературная модификация. Теплота фазового перехода составляет 58 Дж/г (см. рисунок, справа). Выше температуры фазового перехода резко увеличивается относительное удлинение керамического образца, и имеется небольшой скачок электропроводности. Электропроводность образца увеличивается с ростом температуры. Энергия активации (E_a) электропроводности ванадата до и после фазового перехода примерно одинакова и составляет 0.8 эВ . Значение E_a является типичным для натриевых проводников.



Электропроводность $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{VO}_4)_2$ (слева);

Влияние температуры на электропроводность (σ), термическое расширение ($\Delta L/L_0$) и фазовые превращения ванадата $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{VO}_4)_2$ (справа)

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_5$

Сайко И.А.^(1,2), Расковалов А.А.⁽¹⁾, Антонов Б.Д.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

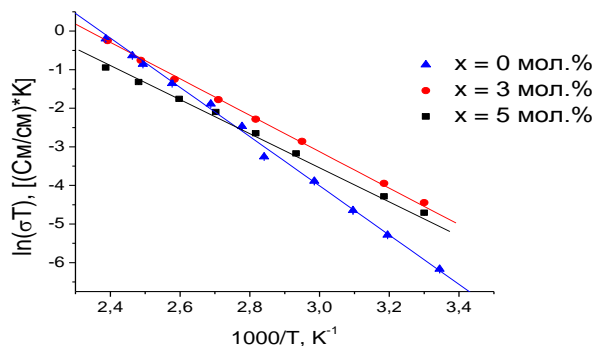
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Стеклообразные электролиты имеют особое значение и являются потенциальными кандидатами для технологических применений (новые твердотельные батареи, топливные элементы, химические датчики, «Умные окна») [1]. Данная работа направлена на изучение транспортных характеристик стекол $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$.

Стекла системы $[\text{xNa}_2\text{O} \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (100-\text{x})\text{V}_2\text{O}_5]$ были получены методом закалки расплава. Выдержка расплава происходила в платиновых тиглях при температуре 950 °С. Полученные стекла были изучены методами рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, импедансной спектроскопии и гальваностатического разрыва по току. Зависимости электропроводности от температуры в координатах Аррениуса имеют вид прямой (см. рисунок).



Зависимости электропроводности стекол системы $\text{xNa}_2\text{O} \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (100-\text{x})\text{V}_2\text{O}_5$ от температуры в координатах Аррениуса

Это типично для полупроводниковой проводимости и говорит о том, что в указанном температурном интервале стекло не претерпевает изменений. Величина проводимости (σ) для состава с 0 мол.% Na_2O составляет $6,9 \cdot 10^{-6}$ См/см, при комнатной температуре, а для состава с 3 мол.% Na_2O составляет $3,9 \cdot 10^{-5}$ См/см.

1. Sakurai Y., Yamaki J. $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ Glasses as Cathode for Lithium Secondary Battery // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. P. 512–512.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-10205).

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ МОЛИБДАТОВ ЛАНТАНА И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ*Свищев А.С., Матвеев Е.С., Кочетова Н.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Кислородно-ионные проводники являются объектами интенсивных исследований. Материалы на их основе находят применение как твёрдые электролиты в составе твердооксидных топливных элементов, а также используются в качестве функциональных элементов многих других электрохимических устройств.

Одним из перспективных классов таких проводников являются фазы семейства LAMOX ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и электролиты на его основе), которые обладают собственными кислородными вакансиями, обуславливающими их высокую ионную проводимость.

Одним из способов улучшения функциональных свойств материалов является метод гетерогенного допирования (создание композитов). Свойства композиционных образцов зависят как от метода синтеза веществ, являющихся компонентами композита, так и от способа их смешения. Растворные методы синтеза, в отличие от твердофазной технологии получения, позволяют получать материалы с меньшими размерами кристаллических зерен, что может положительно влиять на проводимость, спекаемость и многие другие характеристики.

В качестве допанта при создании композитов на основе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в настоящей работе было выбрано соединение La_2MoO_6 . Целью работы являлся синтез соединений $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и La_2MoO_6 различными способами, их аттестация (фазовый состав, структурные параметры, морфологические и электрические свойства) и последующий выбор оптимального метода синтеза исходных веществ для приготовления композитов в системе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{La}_2\text{MoO}_6$.

Синтез по твердофазной технологии, осуществляли в двух вариантах: из оксидов La_2O_3 и MoO_3 , а также из $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и MoO_3 при ступенчатом отжиге в температурном интервале 550 – 1000°C на воздухе с гомогенизацией после каждого шага отжига. Синтез по растворной технологии проводили методом сжигания рабочих растворов, содержащих в требуемых количествах La и Mo, комплексобразующий реагент (лимонную или винную кислоту) и этиленгликоль. Полученные образцы были аттестованы методом РФА (XRD-7000, Shimadzu, Япония).

В дальнейшем, для изучения влияния метода синтеза на проводимость, были исследованы электрические свойства индивидуальных фаз $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и La_2MoO_6 и композитов, полученных на их основе методом механического смешения. Съёмку вели методом электрохимического импеданса (Elins Z-1000P, ООО «Элинс», Россия) в частотном диапазоне 1 – 10⁶ Гц в интервале T=250 – 900°C.

ОПТИМИЗАЦИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ПУТЕМ ЧАСТИЧНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НИКЕЛЯ РАЗЛИЧНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Тарутин А.П.^(1,2), Лягаева Ю.Г.^(1,2), Медведев Д.А.^(1,2)

⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Среди множества различных устройств, применяемых для преобразования химической энергии топлива в электроэнергию, можно выделить твердооксидные топливные элементы на протонпроводящих электролитах (ТОТЭ-Н⁺). Они являются наиболее перспективными и эффективными источниками электроэнергии за счет особенностей протонного переноса (высокая подвижность, низкая энергия активации). Рабочая температура ТОТЭ-Н⁺ лежит в среднетемпературном диапазоне (400–700 °С), что увеличивает срок службы устройства по сравнению с традиционными ТОТЭ без снижения мощностных характеристик. Это также позволяет снизить энергозатраты и упростить выбор функциональных материалов. В качестве наиболее эффективных электродных материалов в данном температурном диапазоне можно выделить оксиды на основе $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. В ряде работ, посвященных этим материалам, было отмечено, что электрохимическая активность материалов на основе $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ коррелирует со значением кислородной сверхстехиометрии δ . Одним из способов регулирования уровня величины δ является модификация базовой структуры путем ее катионного допирования.

Целью данной работы является оптимизация электротранспортных, электрохимических и термомеханических свойств материалов системы $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ с помощью частичного замещения никеля на медь, железо, кобальт, алюминий, индий и цирконий.

Материалы состава $\text{Nd}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ (где Me = Cu, Fe, Co, Al, In, Zr) были получены с применением цитрат-нитратного или полухимического методов синтеза. Для полученных однофазных образцов были исследованы их кристаллическая структура (РФА + метод Ритвельда), термическое расширение (дилатометрия), электротранспортные свойства (4-х-зодновый метод измерения проводимости), абсолютное содержание кислорода (термогравиметрия в воздушной и водородсодержащей средах) и электрохимические характеристики (электрохимическая импедансная спектроскопия, совмещенная с методом распределения времен релаксации).

Основываясь на анализе индивидуальных свойств материалов на основе $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, были идентифицированы наиболее оптимальные допирующие элементы.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-1413.2019.1.

**РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КАЧЕСТВ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_{3-\delta}$ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ТОТЭ-Н⁺***Тарутина Л.Р.^(1,2), Лягаева Ю.Г.^(1,2), Медведев Д.А.^(1,2)*⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Электрохимические устройства на основе протонпроводящих электролитов являются перспективным направлением водородной энергетики. Создание таких устройств требует использование высокоэффективных электродных материалов. К таковым можно причислить сложные оксиды на основе $\text{LaCoO}_{3-\delta}$, $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ и $\text{BaFeO}_{3-\delta}$. Однако они не обладают необходимой термохимической совместимостью с протонпроводящими материалами, в том числе с наиболее перспективными из них – церато-цирконатами бария. Одним из направлений по созданию электродных систем, совместимых с $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$, является частичное замещение базовых катионов на железо с образованием промежуточных фаз между церато-цирконатом и ферритом бария, обладающим высокими электро-транспортными характеристиками.

Целью данной работы является повышение смешанной ионно-электронной проводимости и оптимизация термомеханических свойств материалов на основе $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ для их применения в качестве электродов ТОТЭ-Н⁺.

Методом рентгенофазового анализа определено, что полученные образцы составов $\text{BaCe}_{0.7-x}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1, \dots, 0.7$) являются однофазными. При помощи дилатометрии установлено, что с ростом x происходит монотонное увеличение термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) от $9.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $x=0$ до $13.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $x = 0.7$ при 100–500 °С. Допирование так же приводит к росту значений ТКЛР, связанных с реализацией химической деформации. Так в высокотемпературной области общие значения ТКЛР составляют $7.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $x=0$ и $17.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $x = 0.7$ ($T=500\text{--}900$ °С). Общая проводимость (σ) была измерена четырехзондовым методом в диапазоне 500–900 °С (в условиях влажного воздуха и водорода), а также при 900 °С в условиях с различным парциальным давлением кислорода ($p_{\text{O}_2} = 0.21\text{--}10^{-10}$ атм.). Значения σ возрастают с увеличением x от $0.05 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ для $x = 0$ до $0.84 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ для $x = 0.7$ (во влажном воздухе при 900 °С). На основе зависимостей общей проводимости от p_{O_2} , рассчитаны значения амбиполярной проводимости (σ_a). Уровень σ_a у образца с $x = 0$ составляет $9.3 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$. Увеличение x до 0.2 приводит к снижению σ_a до $1.6 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$. С дальнейшим ростом содержания допанта σ_a увеличивается до $47.8 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ ($x = 0.7$). На основе полученных результатов сделан вывод, что с точки зрения значений ТКЛР и электротранспортных свойств оптимальными составами являются материалы с x от 0.4 до 0.6.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (проект № МК-1654.2019.3).

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Тхет Наинг Мьинт, Кривобородов Ю.Р.

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

В настоящее время возникла острая необходимость повышения долговечности бетонных зданий и сооружений. На ремонт и восстановление ранее построенных объектов с применением бетона и железобетона тратятся огромные средства, которые могли бы быть использованы для нового строительства. Наиболее детально изучены и получили довольно широкое распространение портландцемента с добавками сульфоломоферритного клинкера и гипс. Портландцементы с добавками САФК и гипс обладают достаточными показателями прочности на сжатие и изгиб. Целью работы являлось изучение свойства портландцемента за счет использования добавки сульфоломоферритного клинкера и гипса. В работе были использованы: Портландцементный клинкер Подольского завода, сульфоломоферритный клинкер, производства АО «Подольск-Цемент», дисперсность $\sim 3000 \text{ см}^2/\text{г}$ и гипс Новомосковского месторождения. Физико-механические испытания: растекаемость (по расплыву стандартного конуса), схватывание цементного теста, прочность цементного камня на изгиб и сжатие производили в соответствии с национальными стандартами РФ. Результаты испытаний исходного портландцемента с добавками САФК и гипс приведены в таблице:

№	Вид исследуемой добавки	НГ, %	Сроки схватывания, мин		Прочность, М Па, через сут при изгибе		Прочность, М Па, через сут при сжатии	
			Нач.	Конч.	2	28	2	28
1	ПЦ	22.4	45	90	14.5	24.7	51.6	90.4
2	ПЦ + с 7% САФК и 7% ГИПС	22	27	58	12.2	22.3	54.2	87

Как видно из данной таблицы, что срок схватывание исходного портландцемента с добавками САФК гипс сокращается по сравнению с чистоклинкерным цементом. Однако прочность портландцемента с добавками САФК и гипс немного ниже прочности исходного портландцемента [1,2].

1. Гаврюшин А.Д., Дмитренко И.В., Здоров А.И. Основные направления снижения энергоемкости производства цемента // Цемент и его применение. 2009. № 4. С. 14–15.

2. Кривобородов Ю.Р., Бурлов А.Ю., Бурлов И.Ю. Применение вторичных ресурсов для получения цементов // Строительные материалы. 2009. № 2. С. 44–45.

КИНЕТИКА КАТОДНОГО ПРОЦЕССА В РАСПЛАВЕ $\text{KF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ Филатов А.А.^(1,2), Суздальцев А.В.⁽²⁾, Зайков Ю.П.^(1,2)⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

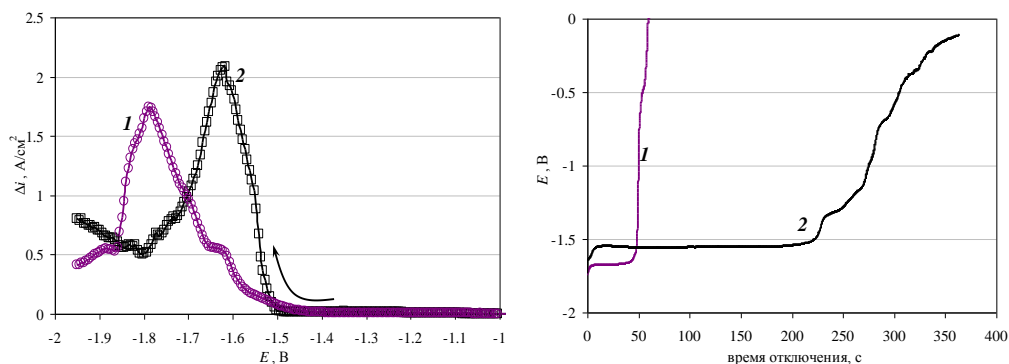
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

На рисунке приведены поляризационные зависимости, полученные на стеклоуглероде в расплавах KF-AlF_3 с добавками Al_2O_3 и ZrO_2 методом квадратно-волновой вольтамперометрии. На зависимости для расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ видны пики при потенциалах около -1.65 и -1.80 В, соответствующие электровыделению Al из разных электроактивных ионов. Добавление 1 мас. % ZrO_2 к расплаву приводит к появлению катодных токов электровыделения Zr и Al при более положительных потенциалах. При этом формируется пик в области потенциалов -1.65 В, связанный с совместным разрядом Zr и Al.

Из зависимостей спада потенциала можно отметить следующее:

- после поляризации в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеется площадка потенциала растворения Al (около -1.67 В), после чего потенциал стеклоуглерода резко смещается в область потенциала 0 В;

- после поляризации в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ имеется протяженная по времени площадка потенциала растворения компонентов сплава Al-Zr (около -1.56 В), после которой наблюдается площадка растворения в области потенциалов около -1.31 В и перегибы, связанные с растворением алюминия и циркония, а также возможных продуктов их взаимодействия с подложкой.



Вольтамперограммы и кривые спада потенциала стеклоуглерода в расплавах

$\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при температуре 750°C:

1 – 0.5 мас.% Al_2O_3 ; 2 – 0.5 мас.% Al_2O_3 +1.0 мас. % ZrO_2

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научно-го проекта № 19-33-90144.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ
ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ЗАЩИТНЫХ ГОЛОГРАММ***Филимонов Д.А.*

АО «НПО «КРИПТЕН»»

141981, г. Дубна, ул. Приборостроителей, д. 2, зд. 1Б

Использование метода электрохимической или химической обработки алюминия и изделий на его основе обладает рядом весьма ценных свойств, например, благоприятными фрикционными, механическими и электрическими характеристиками. Анодированные алюминиевые детали применяются в различных областях современной техники - радиоэлектронике, машино - и приборостроении, авиационной промышленности. Особый интерес представляют также достаточно высокая коррозионная стойкость электрохимически (или химически) отполированного алюминия и повышение прочности сцепления при последующем нанесении гальванопокрытий.

Процессы анодного травления, широко используются в технике для изготовления конденсаторов, постоянно совершенствуются в соответствии с возникающими потребностями промышленности. Внедрение в системы управления интегральных схем и других аналогов микроэлектроники ставят перед производством задачи по созданию новых технологий получения электролитических конденсаторов с более высокой удельной емкостью и лучшими электрическими параметрами.

Одновременно с этим метод голографии (изготовления голографических защитных элементов) находит широкое применение в различных областях науки, техники, прочно входит в повседневную жизнь. Голограмма – это зарегистрированная интерференционная картина, образованная волной от предмета и опорной волной. Так же голографию чаще всего характеризуют как объемную фотографию с использованием лазера. На сегодняшний день голография вышла на одно из первых мест среди средств, направленных на борьбу с подделками.

В работе представлено использование метода ЭХО и химической обработки алюминиевой фольги при изготовлении оптических элементов для защиты полиграфических изделий и маркирования товаров с возможностью визуального и инструментального контроля их подлинности.

**ОБРАЗЦЫ НА ОСНОВЕ АІ-ДОПИРОВАННОГО ИНДАТА БАРИЯ:
ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА***Христова М.О., Алябышева И.В.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Твердые электролиты на основе сложных оксидов пользуются большим интересом в исследованиях современного материаловедения, поскольку эти электролиты могут использоваться в качестве функциональных элементов электрохимических устройств. Перспективным способом получения материалов с улучшенными свойствами может послужить гетерогенное допирование, т.е. создание композитов. В частности, таким образом можно существенно увеличить ионную проводимость материала, с возможностью варьирования других физико-химических свойств.

Ранее были исследованы образцы в системе на основе индата бария с замещением In^{3+} на Al^{3+} . Установлено, что введение алюминия способствует стабилизации тетрагональной модификации индата бария уже при комнатной температуре, проводимость при этом возрастает почти на порядок величины. Однако область гомогенности твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_5$ ограничивается значениями $y \leq 0.43$; при больших содержаниях добавки алюминия получить однофазные образцы не удалось и их электрические свойства не были исследованы. Тем не менее, гетерофазные образцы также могут представлять интерес, в связи с возможностью проявления композиционного эффекта. Так, ранее исследовались композиты на основе индата бария и добавки низкопроводящей фазы Ba_2InMO_6 ($M=\text{Nb}, \text{Ta}$). Показано, что введение гетерогенной добавки позволяет стабилизировать разупорядоченную структуру индата бария и существенно улучшить электрические свойства (на 1.5-2 порядка величины).

Целью настоящей работы стало получение ряда образцов в системе $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и исследование их электрических свойств.

Образцы были получены твердофазным методом из исходных BaCO_3 , In_2O_3 и Al_2O_3 .

Рентгенофазовой аттестацией установлено, что образцы $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ ($x=0.0$) и $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ ($x=1.0$) однофазны и описываются тетрагональной симметрией (пр. гр. $P4/mmm$). Образцы с $x = 0.12, 0.20, 0.30, 0.48, 0.90$ представляют собой композиты, содержащие граничный твердый раствор $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ и фазу $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ в разных количественных соотношениях.

Электрические свойства образцов изучали методом импедансной спектроскопии (Z-1000P, Elins, Россия) в частотном диапазоне 50 Гц – 3 МГц в сухой ($p\text{H}_2\text{O}=3 \cdot 10^{-5}$ атм) и влажной ($p\text{H}_2\text{O}=2 \cdot 10^{-2}$ атм) атмосферах в интервале температур 200–900 °С. Показано, что обработка керамики выше температуры эвтектики приводит к увеличению общей электропроводности на 0.5 порядка величины в области температур ниже 500 °С.

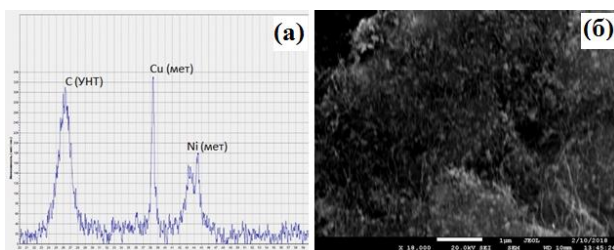
ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ ДЛЯ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Амелина Н.С., Бирюков А.И.

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

В последние годы углеродные наноматериалы, а именно нанотрубки, привлекают внимание исследователей тем, что их можно использовать в качестве нового вида армирующей добавки для производства композиционных материалов с металлической матрицей. При введении УНТ в качестве дисперсного упрочнителя в материалы на основе какого-либо металла существует вероятность того, что система станет термодинамически неустойчивой, при этом углерод из УНТ может стремиться перейти в твердый раствор во время спекания, а структура УНТ будет разрушена. Для того, чтобы уберечь УНТ от растворения в металлической агрессивной матрице используют металлические покрытия на УНТ, в том числе и медное.

В ходе исследования был предложен состав раствора меднения УНТ, который готовили на основе CuSO_4 (7 г/л), $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (23 г/л), NiCl_2 (2 г/л), Na_2CO_3 (2 г/л), неионогенного ПАВ ОП-10 (0,1 г/л) и NaOH (до $\text{pH}=12$), в качестве восстановителя использовали формальдегид. УНТ помещали в раствор меднения, тщательно перемешивали и затем диспергировали посредством ультразвуковой ванны ПСБ-1335-05 в течение 10 минут. Процесс восстановления меди происходил при интенсивном перемешивании в течение 40–60 минут, при комнатной температуре (20 ± 2 °С).



Дифрактограмма УНТ-Сu (а); Электронно-микроскопическое изображение композитного материала УНТ-медь (б)

В результате взаимодействия образовался композитный материал на основе УНТ с равномерным распределением металлической меди по всей поверхности. Согласно результатам микрорентгеноспектрального химического анализа, содержание углерода и меди, в полученном материале, составило ~81 масс.% и ~13 масс. % соответственно, а оставшиеся 6 масс. % – кислород. На дифрактограмме имеется выраженный пик, соответствующий никелю, появление которого можно объяснить недостаточной отмывкой УНТ от никелевого катализатора (см. рисунок).

СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОД-ДЕФИЦИТНЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФАЗ $Ba_2Me^{3+}ZrO_{5.5}$, **Me^{3+} - Y, La, Ce, Nd, Eu, Ho, Er, Yb***Андреев Р.Д., Анимица И.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время при поиске фаз, способных проявлять протонную проводимость, большой интерес представляют перовскитоподобные фазы с общей формулой $A_4B_4O_{11}$ ($ABO_{2.75}$) со структурным разупорядочением кислородной подрешётки. В данных фазах реализуется наиболее оптимальное соотношение между возможным количеством поглощаемой воды и величинами подвижностей носителей заряда. С помощью гетеровалентного замещения катионов в В-подрешётке можно добиться упорядочения разноразмерных В-катионов в структуре $A_4(BB')_2O_{11}$, что будет способствовать статистическому распределению вакансий кислорода и, как следствие, реализации высоких значений проводимости. Возможность проявления протонной проводимости, а также высокая подвижность протонов в кислород-дефицитных перовскитах позволяет рассматривать эти фазы в качестве материалов для протонообменных мембран в топливных элементах.

Целью настоящей работы явилось физико-химическое исследование двойных перовскитов состава $Ba_2Me^{3+}ZrO_{5.5}$, Me^{3+} - Y, La, Ce, Nd, Eu, Ho, Er, Yb.

Синтез исследуемых составов осуществлялся твердофазным и растворным методами. Твердофазным методом, который осуществлялся в интервале 800-1400 °С, не удалось получить однофазные образцы, даже после спекания при температуре 1650 °С наблюдались пики, соответствующие примесным фазам. Однофазные образцы были получены модифицированным цитрат-нитратным методом из карбоната бария, оксохлорида циркония и оксидов соответствующих редкоземельных элементов для всех составов кроме состава с церием, при синтезе которого использовался нитрат церия(III); в качестве хелатообразующего реагента использовалась лимонная кислота.

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что полученные составы являются однофазными, имеют кубическую сингонию и характеризуются пространственной группой $Fm\bar{3}m$. Методом бесструктурного анализа Ле-Бэйла было произведено уточнение параметров элементарных ячеек.

Методом термогравиметрического анализа в потоке влажного аргона была исследована способность образцов к гидратации. Было установлено, что исследуемые образцы способны к диссоциативному поглощению воды в атмосфере с высокими значениями парциальных давлений паров воды.

Методом импедансной спектроскопии были исследованы температурные зависимости общей электропроводности в атмосфере сухого и влажного воздуха. Также был проведён анализ зависимости общей электропроводности от размера иона редкоземельного элемента.

СИНТЕЗ И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИСУРЬМЯНЫХ КИСЛОТ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ВАНАДИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Безбородов К.А., Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А.

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

Одно из основных требований, которое предъявляется к композитным мембранам низкотемпературных топливных элементов – отсутствие электронной проводимости. Перспективным неорганическим компонентом мембран рассматривают полисурьмяную кислоту (ПСК) состава $H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$, $1 \leq n \leq 4$, и твердые растворы замещения на её основе. Однако при изучении транспортных свойств данных соединений небольшое внимание уделялось определению вклада электронной составляющей в величину проводимости. В связи с этим целью работы был синтез твердых растворов замещения на основе ПСК и изучение их электропроводящих свойств. В качестве допантов выбраны ионы V^{+5} , V^{+4} .

Синтез образцов проводили методом соосаждения растворов треххлористой сурьмы, предварительно окисленной смесью соляной и азотной кислот до пятивалентного состояния, с раствором ванадата натрия, либо с раствором сульфата ванадила. РФА образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М (фильтр. $CuK\alpha$ – излучение). Элементный анализ образцов проводили с использованием РФЭС-спектрометра Oxford INCA X-max 80, установленного на микроскопе JEOL JSM 6510. В качестве объектов исследования были выбраны образцы – $H_{2.12}Sb_{1.88}V_{0.12}O_6 \cdot nH_2O$ (содержит V^{+4}) и $H_2Sb_{1.88}V_{0.12}O_6 \cdot nH_2O$ (содержит V^{+5}). Электропроводящие свойства исследовали на постоянном токе при заданном значении напряжения (100мВ) на импедансметре Elins-Z1500J. Согласно данным РФА, синтезированные образцы кристаллизуются в структурном типе пирохлора, при этом не наблюдается перераспределения интенсивности рефлексов. Следовательно, при допировании атомы V^{+5} , V^{+4} располагаются на месте Sb^{+5} в 16с позициях структуры.

Определение вклада релаксационной ($K_{\text{релакс}}$)
и постоянно-токовой ($K_{\text{п.ток}}$) части в общую проводимость

	I_0 , мкА	$I_{\text{п.ток}}$, мкА	$K_{\text{релакс}}$, %	$K_{\text{п.ток}}$, %
$H_2Sb_{1.88}V_{0.12}O_6 \cdot nH_2O$	0.94	0.27	74	26
$H_{2.12}Sb_{1.88}V_{0.12}O_6 \cdot nH_2O$	0.32	0.22	31	69

Приложение постоянного потенциала приводит к смещению зарядов внутри образца, что отражено на кривой спада тока от времени (см. таблицу). В начальный момент фиксируется резкое возрастание тока (I_0), отвечающее общей проводимости образца. С течением времени величина тока уменьшается до постоянного значения ($I_{\text{п.ток}}$), показывающего вклад электронной составляющей в общую проводимость (см. таблицу). Введение ионов V^{+4} уменьшает подвижность протонов в образце, что изменяет вклад релаксационной части в общую проводимость.

СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА $BaLaIn_{1-x}Ti_xO_{4+0.5x}$ *Бердникова А.А., Галишева А.О., Тарасова Н.А., Анимица И.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Открытие новых материалов, которые позволяют использовать водород для получения электрической энергии является ключевым шагом к удовлетворению потребностей в устройствах преобразования и хранения энергии. В настоящее время мировым трендом являются разработки по созданию среднетемпературных ТЭ (500–700 °С).

Широкомасштабное использование практически работающих устройств до сих пор не реализовано, несмотря на то, что во второй половине XX века ученые и технологи достаточно далеко продвинулись в данном направлении. Во-первых, это связано с тем, что используемые материалы не позволяют создать долговременно работающее устройство. Во-вторых, проблема состоит в подборе технологичного и недорогого твердого электролита с высокой ионной проводимостью, стабильного как в окислительной, так и восстановительной атмосфере.

Перспективными ионными проводниками для среднетемпературных ТЭ являются протонные электролиты на основе сложных оксидов со структурой пировскита или производной от нее. Однако, в последние годы появились исследования, посвященные новому классу кислородно-ионных проводников со структурой Раддлесдена-Поппера на основе $BaNdInO_4$. Среди различных типов оксидов оксиды с данной структурой являются многообещающими кандидатами для электрохимических энергетических устройств.

В настоящей работе впервые получены сложные оксиды $BaLaIn_{1-x}Ti_xO_{4+0.5x}$, исследованы их структура и транспортные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 20-63-46003).

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ
ВАНАДИЯ И ВОЛЬФРАМА ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ***Берсенева М.А., Юлдашбаева А.К.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Для автотранспорта с бензиновыми двигателями задача по разработке каталитических систем очистки выхлопных газов автомобилей от оксидов азота решается установкой трехмаршрутного катализатора, обеспечивающего протекание реакции каталитического восстановления NO_x монооксидом углерода до безвредного N_2 . Однако для автомобилей с дизельными двигателями этот тип катализатора неэффективен и в настоящее время для удаления оксидов азота из выхлопных газов дизельных двигателей используется реакция селективного каталитического восстановления аммиаком (NH_3 – СКВ), протекающая на катализаторах V_2O_5 – WO_5/TiO_2 . Однако данный тип катализаторов имеет существенный недостаток: токсичность V_2O_5 , из-за чего на предприятиях накапливается огромное количество технологических вод, которые нельзя сливать в канализацию.

В данной работе исследовалась возможность сорбционного извлечения ванадия и вольфрама из технологических растворов, с использованием в качестве адсорбента анионообменной смолы А500ОНPlus.

В процессе производства V_2O_5 – WO_3/TiO_2 катализаторов накапливаются промывные воды, содержащие комплексные ионы, в состав которых входит ванадий ($C=3$ г/л) и вольфрам ($C=16$ г/л). Опыты по сорбционному извлечению данных компонентов проводились на модельном растворе. Из исходных растворов рассчитали навески метаванадата и паравольфрамата аммония необходимые для приготовления раствора с заданной концентрацией компонентов. Из стехиометрии рассчитано необходимое количество щавелевой кислоты. Раствор был приготовлен путём помещения навесок метаванадата и паравольфрамата аммония в литровый стакан воды, с последующим добавлением раствора щавелевой кислоты. В результате был получен раствор тёмного–синего цвета, идентичный технологической воде с $\text{pH} = 1$. Содержание ионов ванадия и вольфрама в модельном растворе было определено с помощью метода ИСП-АЭС. Концентрация компонентов в модельном растворе составила 3,08 г/л по ванадию и 17,1 г/л по вольфраму.

Были проведены эксперименты по определению оптимального соотношения Т:Ж и по исследованию кинетики сорбции. Оптимальное соотношение Т:Ж составило 1:5, время сорбции – 2 часа. Равновесная концентрация ванадия и вольфрама составила 0.015 г/л и 0.01 г/л, соответственно. Полученный результат не удовлетворяет требованиям ГН 2.1.5.689-98, согласно которому ПДК ванадия в водных объектах должна составлять не более 0,1 мг/л. Для дальнейшей доработки технологии планируется проводить сорбцию в каскадах последовательно соединённых сорбционных аппаратов.

ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ Cu_xS *Богатова П.С.⁽¹⁾, Кожевникова Н.С.^(1,2), Маскаева Л.Н.^(1,3)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

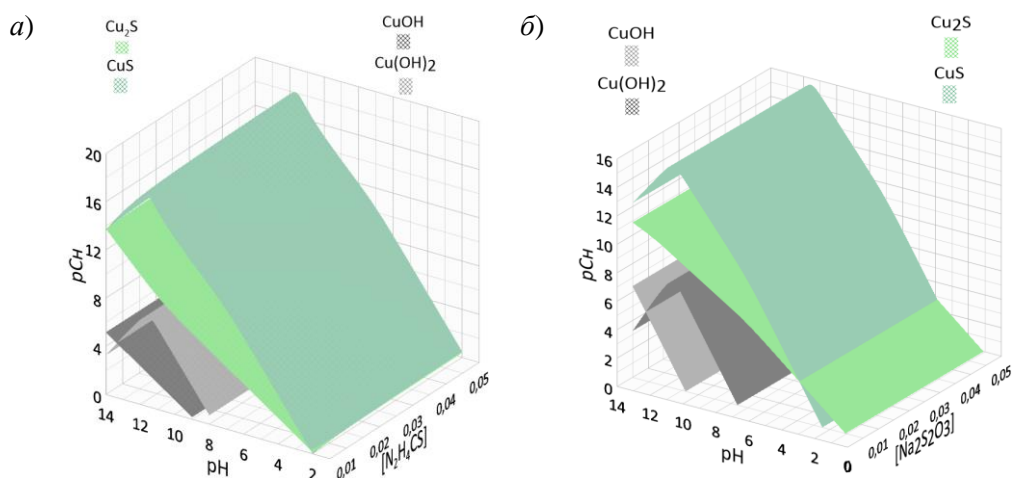
⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

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

⁽³⁾ Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22

Сульфид меди Cu_xS является полупроводником р-типа и обладает пятью стабильными при комнатной температуре кристаллическими модификациями: халькоцита Cu_2S , джарлеита $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, дигенита $\text{Cu}_{1.85}\text{S}$, анилита $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ и ковелита CuS . В зависимости от стехиометрического состава ширина запрещенной зоны Cu_xS варьируется в пределах от 1.2 до 2.53 эВ, благодаря чему Cu_xS широко используется в качестве фотокатализаторов, газовых сенсоров, элементов солнечных и Na-ионных батарей. Один из методов получения Cu_xS является метод химического осаждения из водных растворов, основанный на взаимодействии соли металла с халькогенизатором. Для осаждения Cu_xS в качестве халькогенизатора используют тиомочевину $\text{N}_2\text{H}_4\text{CN}$ или тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

На рисунке представлены результаты расчета граничных условий образования сульфидов и гидроксидов меди (I), (II) для осаждения из следующих систем: « $\text{CuCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 - \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ » и « $\text{CuCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 - \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CN}$ ». Области концентраций, заключенные между плоскостями, характеризующими условия образования CuS и Cu_2S (зеленые) и плоскостями, характеризующими условия образования CuOH и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (серые), соответствуют прогнозируемому формированию твердой фазы Cu_xS без включения примесной фазы.



Граничные условия образования твердых фаз Cu_xS и $\text{Cu}(\text{OH})_x$ от pH среды и концентраций $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (а), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (б)

**ПОЛУЧЕНИЕ ПО РАСТВОРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ И АТТЕСТАЦИЯ
СВОЙСТВ МОЛИБДАТОВ ЛАНТАНА $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ И La_2MoO_6** *Боровикова Ю.А., Антропова А.Н., Матвеев Е.С., Кочетова Н.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время актуальным является развитие кислородно-ионных твердых электролитов, применяемых в ряде электрохимических устройств. Перспективным классом кислородно-ионных проводников является семейство на основе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, структура которого определяет высокую кислородно-ионную проводимость при температуре выше 580°C . Интерес вызывает стабилизация высокопроводящей модификации до низких температур. Синтез порошков в ультрадисперсном состоянии и получение керамики на их основе в ряде случаев позволяет добиться уличения функциональных свойств материалов.

Целью работы является синтез молибдатов лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и La_2MoO_6 по растворной технологии методом сжигания.

Для приготовления прекурсоров использовали $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (прокаленный до La_2O_3 при температуре 800°C) и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которые растворяли в концентрированной HNO_3 и воде, соответственно. В реакционную смесь добавляли хелатообразующий реагент – лимонную кислоту в полуторакратном избытке для $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и трехкратном для La_2MoO_6 , а также нитрат аммония (для $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) и этиленгликоль (для La_2MoO_6). Упаривание смеси производили до гелеобразного состояния с дальнейшим сжиганием. Для устранения остатков углерода и органической составляющей производили дополнительные отжиги при 500°C и 700°C в течение 5 часов. Полученные порошки компактировали методом изостатического прессования и спекали при 1000°C .

Методом порошковой рентгеновской дифракции (D8 Advance, Bruker, Германия) доказана однофазность полученных образцов. Уширение линий на дифрактограммах указывает на получение $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и La_2MoO_6 в ультрадисперсном состоянии. Использование метода оптической микроскопии (CX 41, Olympus, Япония) показывает, что порошки $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и La_2MoO_6 получены в виде агломерированных частиц, размером агломератов ~ 4.5 мкм.

Электрические свойства изучены методом электрохимического импеданса (Elins Z-1000P, ООО «Элинс», Россия) при $1\text{--}10^6$ Гц в интервале $T=250\text{--}900^\circ\text{C}$. Температурные зависимости электропроводности схожи в исследуемых условиях с данными для микроразмерных образцов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и La_2MoO_6 , полученных по твердофазной технологии. Значения электропроводности незначительно повышаются при температурах выше фазового перехода, изменение энергии активации не наблюдается.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА **$Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x} \cdot MgO$** *Бузина А.Ф., Анохина И.А., Анимица И.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В современном неорганическом материаловедении особый интерес представляют композитные материалы, так как они позволяют получать материалы с радикально улучшенными или новыми свойствами. В литературе можно найти множество примеров композиционных материалов, применяющихся в высокотемпературной электрохимии. В настоящей работе мы предполагаем использовать композитный эффект для улучшения транспортных свойств материалов на основе пироклора $Gd_2Zr_2O_7$.

Данная работа является продолжением серии исследований по получению материалов для кислородных датчиков в окисдно-галогенидных расплавах. Такие расплавы активно используются при получении металлов и сплавов, а также в новых схемах пирохимической переработки ядерного топлива.

В предыдущих работах нами были получены твёрдые растворы состава $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$, которые показали хорошие свойства для применения их в качестве кислородных датчиков, но пористость керамики была $\sim 70\%$. Предполагается, что введение дисперсной добавки MgO позволит уменьшить пористость керамики и повысит электропроводность.

Для синтеза композитных образцов был использован метод микроволнового спекания. Он позволяет не только ускорить процесс образования фаз, но и сохраняет стехиометрию по литию, так как проводится при температурах ниже $1000^\circ C$. В качестве исходной матрицы был взят твёрдый раствор состава $Gd_{1,8}Li_{0,2}Zr_2O_{6,8}$, который был получен ранее твердофазным методом. Соотношение исходного вещества и MgO составило $0,9:0,1$. Для этого $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ растворяли в воде и устанавливали pH 2-3 при добавлении HNO_3 . Затем в полученный раствор добавлялись лимонная кислота и полиэтиленгликоль. Полученная смесь перемешивалась при $70-90^\circ C$ в течение 3 часов до образования геля.

Далее к гелю добавлялся порошок $Gd_{1,8}Li_{0,2}Zr_2O_{6,8}$ при интенсивном перемешивании, до образования устойчивой суспензии. Для получения порошка суспензию сушили при $120^\circ C$ и прокаливали на воздухе в течение 5 часов при $550^\circ C$. После прокаливания порошок перетирался и прессовался в виде таблеток. Таблетки спекались в микроволновой печи на $2,45$ ГГц со скоростью нагрева $10^\circ C/мин$ до $950^\circ C$. Затем проводилась выдержка в течение 30 мин. и быстрое охлаждение.

Аттестация образца проводилась рентгенографическим методом. Электрические свойства измерялись методом электрохимического импеданса. Электропроводность композита в температурном интервале $400-1000^\circ C$ составила $10^{-7}-10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, что на порядок выше, чем у $Gd_{1,8}Li_{0,2}Zr_2O_{6,8}$.

**СИНТЕЗ, ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ
И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$** *Буряк А.А., Галишева А.О., Тарасова Н.А., Анимица И.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Уже в течение длительного времени не ослабевает интерес к высокотемпературным ионным проводникам на основе сложных оксидов (твердые электролиты с высокой кислород-ионной и протонной проводимостью). Особое внимание уделяется практически важным электролитическим свойствам этих материалов, которые могут быть использованы в первую очередь для разнообразных электрохимических приложений, включающих высокотемпературные топливные элементы (ТЭ), ион-проводящие мембраны, газовые сенсоры. В настоящее время, приоритетными являются работы в области разработки ТЭ, но наиболее перспективны работы по созданию среднетемпературных ТОТЭ (500–700 °С).

Разработка новых материалов способных к применению в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) является ключевым аспектом перехода к экологически чистой, ресурсосберегающей энергетике. Одним из важнейших компонентов ТОТЭ является электролит, который должен обладать высокими значениями ионной проводимости. Поэтому с точки зрения неорганического материаловедения, стоит задача получения новых высокоэффективных материалов для электролита ТОТЭ, имеющих высокие кислород-ионные или протонные проводимости в температурном интервале 500-700 °С.

Для диапазона средних температур (<700 °С) наиболее перспективными являются протонные электролиты на основе сложных оксидов, это обусловлено низкой энергией активации протонного переноса (~0.5эВ) и высокой подвижностью носителя. Сложные оксиды со структурой перовскита или производной от нее, являются наиболее известными среднетемпературными проводниками. Однако ведутся работы, которые показывают возможность ионного транспорта в сложных оксидах на основе $BaNdInO_4$, характеризующегося структурой Раддлсдена-Поппера.

В настоящей работе впервые получены сложные оксиды $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$, исследованы их структура и транспортные свойства, доказана их способность к гидратации и проявлению протонного переноса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 20-63-46003).

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЗРАЧНОЙ**Fe²⁺:MgAl₂O₄-ШПИНЕЛИ***Васин Д.А.^(1,2), Шитов В.А.⁽²⁾, Тихонов Е.В.⁽²⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19⁽²⁾ Институт электрофизики УрО РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106

Последние тенденции в исследованиях генерации лазерного излучения среднего ИК диапазона заключаются в использовании переходов ионов переходных элементов Fe²⁺ и Cr²⁺ в различных матрицах, в основном ZnS и ZnSe. Основные недостатки использования переходных элементов заключаются в сложности допирования матриц ионами и малом времени жизни верхнего лазерного уровня. Данные проблемы можно решить, используя MgAl₂O₄ в качестве матрицы (в данном случае время жизни верхнего лазерного слоя увеличится на порядок), а также синтезируя матрицу с использованием метода лазерной абляции.

В настоящей работе приведены начальные исследования по приготовлению высокопрозрачной Fe²⁺:MgAl₂O₄-шпинели. Для синтеза использовались коммерческие порошки Al₂O₃, MgO и Fe₂O₃ с чистотой 99,99%. Содержание оксида железа Fe₃O₄ по массе составляет 0,1, 1 и 5 масс%. Порошки смешивались в барабанном смесителе с наклонной осью вращения 48 часов. Полученная смесь одноосно статически прессовалась в мишени толщиной в 15-20мм и диаметром 65мм. Синтез шпинели проходил путём абляции мишени из смеси порошков в лазерном факеле. Малый размер частиц (18,4 нм) и высокая однородность позволяют снизить температуру спекания, тем самым уменьшив уход магния из шпинели. Полученный в лазерном факеле порошок прессовали статически и изостатически с диапазоном давления 50-300 и 50-200 МПа соответственно. Спекание полученных нанопорошков проходило при температуре – 1300 °С и временем выдержки – 1 час.

Керамика получилась высокопрозрачной в среднем ИК спектре. Образцы, которые подвергались статическому прессованию более 100 Мпа, имели радиальные трещины. Установлено, что с изменением концентрации Fe₃O₄ от 0,1 до 5 мас.%, концентрация ионов Fe³⁺ падает до нуля. Фазовый анализ показал, что шпинель помимо основной фазы - Fe²⁺:MgAl₂O₄ содержит также вторую фазу – (MgO)_{0,91}(FeO)_{0,09}. Коэффициенты пропускания керамик в видимом диапазоне достаточно малы, однако с ростом длины волны, ввиду слабого рэлеевского рассеяния, он растёт, приближаясь к теоретическим значениям до 85,6% на λ=4 мкм.

Полученные образцы, содержание железа в которых не превышает 1 мас.%, имели полосу люминесценции с максимумом λ=725нм. Данная полоса люминесценции соответствует оптическому переходу иона Fe³⁺ 4T₁(G)→⁶A₁(S).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-08-00064.

СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{4-0.5x}$ *Галишева А.О., Тарасова Н.А., Анимица И.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Устройства преобразования энергии, такие как твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), являются отличной альтернативой для стационарных применений, поскольку они могут вырабатывать энергию в тех местах, где установка линий электропередачи невозможна. Одним из недостатков являются высокие рабочие температуры ТОТЭ (около 1000°C). В связи с этим ведутся разработки, позволяющие снизить рабочие температуры до среднего интервала (500-700°C), сохранив при этом важные рабочие характеристики устройств на основе ТОТЭ.

Наиболее изученными являются соединения со структурой флюорита $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ (YSZ) и $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ (GDC), а также со структурой перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM). В последнее время интерес ученых привлекают новые структуры на основе перовскита, например, структура Раддлесдена-Поппера (K_2NiF_4). Кристаллическая решетка состоит из чередующихся слоев октаэдров BO_6 и слоев каменной соли АО. Структуры типа K_2NiF_4 хорошо известны своей способностью внедрять значительное количество атомов кислорода в межузельное пространство кристаллической решетки.

В настоящей работе впервые были получены сложные оксиды состава $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{4-0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$), и проведена их рентгенофазовая аттестация. Методом импедансной спектроскопии изучены транспортные свойства при варьировании внешних параметров среды (T , $p\text{H}_2\text{O}$, $p\text{O}_2$).

**РАЗРАБОТКА РАСТВОРНЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА НОВЫХ
Li⁺-ИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ С ГРАНАТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ****Li₇La₃In₂O₁₁ И Li₉La₃In₂O₁₂***Дипаниоти Я.С., Мартемьянова Д.Н., Анимица И.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время одной из актуальных задач современного неорганического материаловедения является получение твёрдых электролитов, например, литий-ионных проводников, в которых высокая подвижность лития обеспечивается за счёт его малого радиуса. Существующие литий-ионные аккумуляторы ЛИА являются высокоэффективными источниками тока, обладают большой емкостью и используются во многих устройствах, однако они склонны к взрывному самовозгоранию; вспыхнувший аккумулятор способен гореть без доступа воздуха и для его тушения непригодны средства изоляции от атмосферного кислорода. Основная причина возгорания – это использование жидкого электролита, которым пропитывают пористый сепаратор, и который разлагается на легковоспламеняющиеся компоненты при повышении температуры. Поэтому разработка полностью твердотельных ЛИА является актуальной задачей. Материалом электролита для такого устройства может стать Li-ионный электролит на основе сложных оксидов.

Наиболее широко распространёнными методами синтеза литий-ионных проводников на основе сложных оксидов являются твердофазный и растворный методы. Последний, в свою очередь, позволяет получать образцы в наноразмерном состоянии, а также способствует лучшей гомогенизации системы и понижению температур термообработки.

Целью данной работы стало получение образцов составов Li₇La₃In₂O₁₁ и Li₉La₃In₂O₁₂ растворными и твердофазным методами и исследование их электрических свойств.

Образец состава Li₇La₃In₂O₁₁ получали модифицированным методом Печини из предварительно прокаленных карбоната лития (Li₂CO₃, T=500°C, 3 часа), оксида лантана (La₂O₃, T=1100°C, 4 часа) и оксида индия (In₂O₃, T=500°C, 3 часа). В качестве лиганда в реакциях комплексообразования брали лимонную кислоту, и этиленгликоль, в качестве полимеробразующего агента. Исходные реагенты были взяты в молярном отношении 7:3:2:24:12. Образец этого же состава был получен так же традиционным твердофазным методом из тех же исходных реагентов. Образец состава Li₉La₃In₂O₁₂ получали глицерин-нитратным и твердофазным методами из предварительно прокаленных карбоната лития, оксида лантана и оксида индия.

Однофазность полученных образцов была подтверждена методом рентгенофазового анализа. Установлено, что фазы кристаллизуются в структуре граната. Методом электрохимического импеданса была исследована температурная зависимость электропроводности образцов.

**НОВЫЕ ПРОТОННЫЕ ПРОВОДНИКИ $BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_{3.95}$ ($M=Zn, Mg$)
СО СТРУКТУРОЙ РАДДЛЕСДЕНА – ПОППЕРА: СИНТЕЗ,
ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Дмитриева А.А., Галишева А.О., Тарасова Н.А., Анимица И.Е.

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

Водородная энергетика – это экологичное, дешевое, эффективное топливо, которое на сегодняшний день очень востребовано, так как экологическая ситуация в мире оставляет желать лучшего. Тот факт, что данный вид топлива неисчерпаем, вызывает еще больший интерес ученых в развитии исследований протонной проводимости.

Наиболее известными протонными проводниками являются сложные оксиды со структурой перовскита или производной от нее. В последние годы появились работы, показывающие возможность ионного транспорта в сложных оксидах на основе $BaNdInO_4$, характеризующегося структурой Раддлесдена-Поппера.

Появление протонной проводимости для сложных оксидов обусловлено возможностью диссоциативного поглощения в их структуру молекул воды из газовой фазы, приводящей к образованию протонных дефектов. Присутствие кислородно-водородных групп в исследуемом веществе можно обнаружить методом синхронного термического анализа в совокупности с масс-спектрометрией. То есть, по убыли массы вещества при его нагревании оценивают количество молей воды, приходящееся на формульную единицу сложного оксида (с условием, что никаких других летучих веществ не выделяется).

Также, для идентификации кислородно-водородных групп в сложнооксидных соединениях используется метод ИК-спектроскопии, основанный на снятии ИК-спектра, который в дальнейшем подробно анализируется на наличие воды в виде гидроксид-ионов OH^- , ионов гидроксония H_3O^+ , и непосредственно H_2O в структуре сложных оксидов.

Транспортные свойства сложных оксидов исследуются комплексом методов, в том числе, методом импедансной спектроскопии. Исследования могут выполняться в атмосферах с различными значениями парциального давления кислорода и паров воды для вычленения вкладов парциальных проводимостей (кислородно-ионной, электронной и протонной).

В настоящей работе впервые получены сложные оксиды $BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_{3.95}$ ($M = Zn, Mg$), исследованы их структура, процессы гидратации и транспортные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-24.2019.3).

**ПОЛУЧЕНИЕ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ОБРАЗЦОВ Si-ДОПИРОВАННОГО ИНДАТА БАРИЯ***Алябшышева И.В., Дружинина О.А., Христова М.О.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время одной из актуальных задач материаловедения является разработка и совершенствование твердых электролитов с высокотемпературной протонной проводимостью. Исследования в основном направлены на улучшение транспортных характеристик, повышение химической устойчивости электролита, увеличение механической прочности и плотности керамики.

Сложный оксид индата бария $Ba_2In_2O_5$ является отличным модельным объектом для изучения различного рода модификации структуры на свойства твердых электролитов. Индат бария представляет собой кислород-ионный и протонный проводник: ниже $930^\circ C$ он имеет низкие значения электропроводности за счет эффектов упорядочения вакансий кислорода; выше $930^\circ C$ происходит разупорядочение вакансий и проводимость существенно возрастает. Интерес представляет возможность стабилизировать высокопроводящую модификацию индата бария в широком температурном интервале. В литературе имеется большое число работ, посвященных гомогенному допированию индата бария: в основном в качестве допантов используются различные металлы ($Sr, La \rightarrow Ba$; $Al, Ga, Sn, Ti, Zr, W \rightarrow In$; $F \rightarrow O$). Интересны работы с замещением индия на неметаллические элементы Si, P и S. Показано, что для системы с кремнием $Ba_2In_{2-x}Si_xO_{5+\delta}$, при $x=0.2$ стабилизируется кубическая симметрия, а при $x=0.3$ образцы не получены однофазными, содержат Ba_2SiO_4 [1]. Неоднофазные образцы также представляют интерес для исследований из-за возможности проявления композиционного эффекта. Так, ранее было показано, что в системе $Ba_2In_2O_5-Ba_2InMO_6$ ($M=Nb, Ta$) проявляется композиционный эффект повышения проводимости, а в системе $Ba_2In_{1.7}W_{0.3}O_{5.45}-Ba_2InNbO_6$ наблюдается существенное увеличение плотности керамики за счет эвтектического взаимодействия компонентов.

Целью настоящей работы стало получение и исследование электрических свойств гетерофазных систем на основе Si-допированного индата бария с добавкой фаз оксида кремния или силиката бария: $Ba_2In_{1.8}Si_{0.2}O_{5.1} - SiO_2/Ba_2SiO_4$. Образцы были получены твердофазным методом из исходных $BaCO_3$, In_2O_3 и SiO_2 . Проведен рентгенофазовый анализ полученных образцов, исследована возможность внедрения воды и степень гидратации. Первичные измерения электрических свойств образцов выполняли методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 50 Гц – 3 МГц в сухой ($pH_2O=3 \cdot 10^{-5}$ атм) и влажной ($pH_2O=2 \cdot 10^{-2}$ атм) атмосферах.

1. Shin J.F., Apperley D.C., Slater P.R. // Chemistry of Materials. 2010. V. 22. P. 5945–5948.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Li}_{6,6}\text{Al}_{0,05}\text{La}_3\text{Zr}_{1,75}\text{Nb}_{0,25}\text{O}_{12}$ В КОНТАКТЕ С РАСПЛАВЛЕННЫМ ЛИТИЕМ*Ильина Е.А.⁽¹⁾, Лялин Е.Д.^(1,2), Антонов Б.Д.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

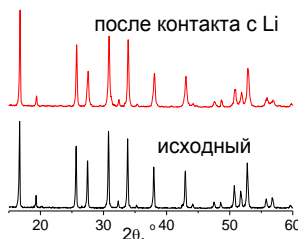
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Твёрдый электролит $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) обладает высокими значениями электропроводности (общая проводимость кубической модификации при 25 °С составляет $\sim 10^{-4}$ См/см) и является устойчивым к металлическому литию. Вследствие того, что LLZ устойчив к Li, предполагается, что такую же стабильность будут иметь и электролиты на его основе (допированные различными элементами) для их возможного применения в литиевых аккумуляторах.

С целью повышения литий-ионной проводимости и стабилизации высокопроводящей фазы LLZ было произведено его содопирование с помощью Nb и Al. Предполагается, что подобное замещение приводит к образованию свободных позиций по литию в структуре электролита, тем самым, облегчая ионный транспорт. Синтез проводили по золь-гель методу, конечная температура отжига составляла 1150 °С в течение 1 ч. Было показано, что при подобном замещении $\text{Li}_{6,6}\text{Al}_{0,05}\text{La}_3\text{Zr}_{1,75}\text{Nb}_{0,25}\text{O}_{12}$ (LLZNb_{0,25}Al_{0,05}) имел кубическую модификацию и проводимость при 25 °С $\sim 6.3 \cdot 10^{-4}$ См/см. Для исследования стабильности полученного твердого электролита образцы погружали в расплавленный металлический Li и выдерживали при 200 °С в течение 72 часов. Затем образцы были извлечены из расплава и очищены от лития. Деградация поверхности образцов изучалась с помощью РФА. Дифрактограммы твердого электролита до и после контакта с расплавленным Li приведены на рисунке. Видно, что дифракционные картины LLZNb_{0,25}Al_{0,05} до и после выдерживания его в металлическом Li в течение 72 ч идентичны, пиков продуктов взаимодействия не наблюдается. Таким образом, полученный твердый электролит может быть использован в низко- и среднетемпературных литиевых источниках тока.



Дифрактограммы твердого электролита до и после контакта с Li

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-1382.2019.3.

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ЛИТИЙ-ПРОВОДЯЩИХ
ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$** *Ильина Е.А.⁽¹⁾, Лялин Е.Д.^(1,2), Антонов Б.Д.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Создание литиевых и литий-ионных аккумуляторов нового поколения с большим ресурсом работы в различных климатических условиях и при этом безопасных для бытового применения является одной из главных задач современной электрохимии. Основные направления развития данных исследований заключаются в получении высокопроводящих твердых электролитов и повышении литий-ионной проводимости данных соединений за счёт оптимизации их структуры и состава. Среди большого разнообразия твердых электролитов, таких как перовскиты, сульфидные стекла, соединения со структурой LISICON и NASICON, одними из наиболее перспективных являются оксидные проводники на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) со структурой граната. LLZ обладает не только высокой электропроводностью (общая проводимость кубической модификации $\sim 10^{-4}$ См/см при 25 °С), но и является устойчивым к металлическому литию. Согласно литературным данным, частичное замещение ионов циркония на ионы ниобия или тантала со стабилизацией кубической фазы оказалось одним из оптимальных способов улучшения транспортных свойств исходного соединения.

В данной работе с целью стабилизации высокопроводящей кубической фазы LLZ было произведено допирование данного соединения с помощью Ta^{5+} по подрешетке Zr^{4+} . Твердые электролиты $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ в широком концентрационном интервале ($x=0.1-2.0$) были синтезированы золь-гель методом, с использованием в качестве одного из исходных компонентов труднорастворимого оксида тантала. Составы с $x>0.2$ обладали кубической структурой Ia-3d, согласно данным РФА. С помощью метода электрохимического импеданса было определено сопротивление исследуемых твердых электролитов в интервале температур 25-200 °С. Согласно полученным данным наибольшей проводимостью обладал состав $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ – $1.0 \cdot 10^{-4}$ См/см при 25 °С. С целью повышения литий-ионной проводимости данный состав был допирован Al^{3+} . В исследуемой системе $\text{Li}_{6.4-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ ($y=0.0-0.1$) получены однофазные соединения с кубической структурой Ia-3d, характерной для соединений с гранатоподобной структурой. При введении Al удалось повысить литий-ионную проводимость твердого электролита до $2.6 \cdot 10^{-4}$ См/см при 25 °С. Таким образом, полученный твердый электролит может быть использован в литиевых и литий-ионных источниках тока.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Свердловской области в рамках научного проекта № 20-43-660015.

**ПОЛУЧЕНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ОБРАЗЦОВ
НА ОСНОВЕ ИНДАТА БАРИЯ $Ba_2In_2O_5$ С ГЕТЕРОГЕННОЙ ДОБАВКОЙ
БАРИЙ-БОРАТНОГО СТЕКЛА**

Кузинкина М.И., Матвеев Е.С., Нохрин С.С., Кочетова Н.А.

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

Индат бария состава $Ba_2In_2O_5$ является хорошо изученным сложным оксидом, проявляющим в условиях высокой влажности протонную проводимость. Возможность внедрения паров воды обеспечивается наличием большого количества структурных вакансий кислорода, однако значения проводимости индата бария невысоки из-за эффектов упорядочения дефектов. Для улучшения функциональных свойств сложных оксидов применяют различные типы допирования, в том числе гетерогенное допирование (то есть создание композитов). Стеклокерамические композиционные электролиты являются перспективным классом твердых электролитов, которые могут сочетать хорошие транспортные характеристики с улучшенными механическими свойствами.

Целью настоящей работы было получение и изучение свойств композиционных стеклокерамических образцов на основе индата бария $Ba_2In_2O_5$ с гетерогенной добавкой барий-боратного стекла.

Синтез индата бария проводили по твердофазной технологии в интервале температур 900–1300 °С. Однофазность образца была подтверждена методом рентгенофазового анализа (XRD-7000, Shimadzu, Япония).

Синтез барий-боратного стекла состава $BaO \cdot 1.5B_2O_3$ проводили в платиновом тигле при температуре 1150 °С. После часовой выдержки расплав выливали на нихромовую пластину комнатной температуры. Полученные образцы стекла были непрозрачными и содержали кристаллиты внутри аморфной фазы, что было подтверждено методом оптической микроскопии (CX 41, Olympus, Япония). Данные рентгенофазового анализа подтвердили наличие в составе стекла кристаллических фаз боратов бария.

Композиционные образцы индата бария с добавкой барий-боратного стекла были приготовлены путем перетиранья порошков сложного оксида и измельченного стекла с последующим прессованием, отжигом на 1110 °С, охлаждением до температуры 850 °С и закалкой на комнатную температуру. Была оценена плотность полученной стеклокерамики и измерена общая электропроводность образцов в атмосферах с различной влажностью. На основании полученных данных проанализировано влияние гетерогенной добавки стекла на свойства $Ba_2In_2O_5$.

МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ КРЕМНИЯ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДЕ ИЗ РАСПЛАВА KF-KCl-KI-K₂SiF₆

Лантев М.В., Исаков А.В., Зайков Ю.П.

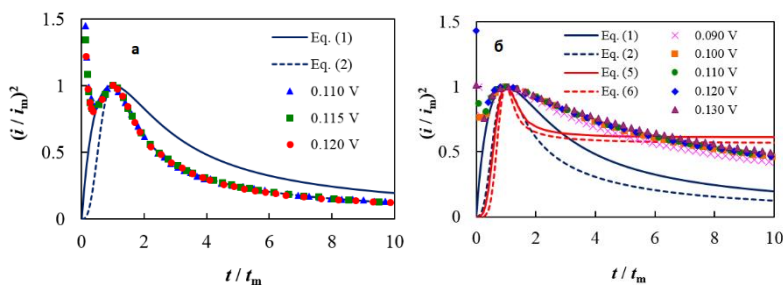
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Создание аккумуляторов нового поколения невозможно без поиска новых, более емких электродных материалов. Одним из наиболее перспективных материалов для создания анодов литий-ионных батарей является кремний.

Перспективным способом получения тонких пленок кремния на различных подложках является электроосаждение из расплавленных солей, позволяющее управлять структурой и морфологией осадков, добиваться значительных скоростей роста новой фазы.

Методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии исследованы закономерности электрокристаллизации кремния на стеклоуглероде из расплава KF-KCl (2:1) – 75 мол.% KI – K₂SiF₆ (0.075 и 0.5 мол.%) при 998 К. Процессы нуклеации/роста кремния проанализированы в рамках теоретической модели Шарифкера-Хиллза, рассматривающей случаи диффузионно- или кинетически контролируемого роста.

Данные хроноамперометрии, а также сравнение экспериментальных значений плотностей тока с теоретическими зависимостями указывают на механизм трехмерной нуклеации/роста кремния (см. рисунок)



Сравнение результатов хроноамперометрии, полученной в расплаве KF-KCl (2:1) – 75 мол.% KI – K₂SiF₆, с безразмерными теоретическими зависимостями модели Шарифкера-Хиллза, а- 0.075 мол.% K₂SiF₆, б - 0.5 мол.% K₂SiF₆

В расплаве с 0.075 мол.% K₂SiF₆ наблюдалась прогрессирующая нуклеация с последующим диффузионно-контролируемым ростом (рис. 1 а). Рост кремниевого осадка при электроосаждении из расплава с 0.5 мол.% K₂SiF₆ происходил в условиях смешанного контроля (рис. 1 б).

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект № 16-13-00061.

ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ SnS

Лекомцева Е.Э.⁽¹⁾, Кожевникова Н.С.^(1,2), Маскаева Л.Н.^(1,3)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

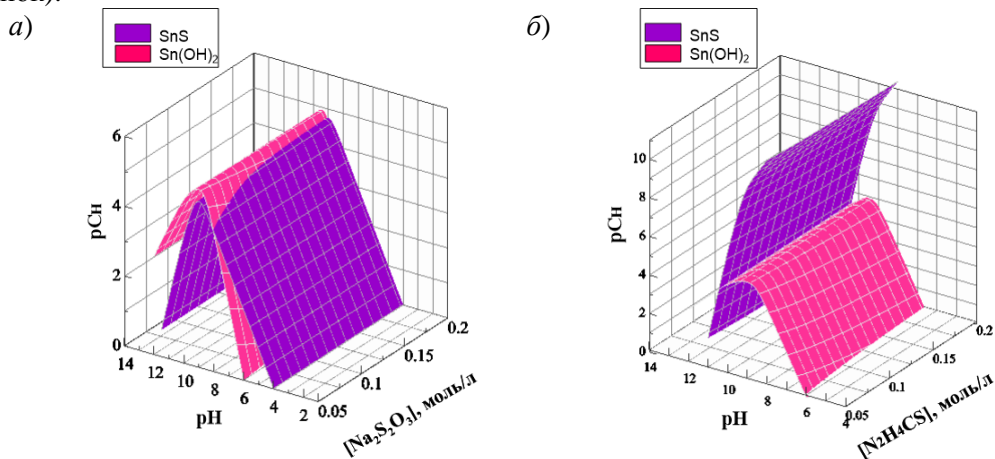
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

⁽³⁾ Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России

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

Сульфид олова (II) SnS благодаря своим электронным и оптическим свойствам, таким как ширина запрещенной зоны 1.1-1.6 эВ, высокий коэффициент поглощения, *p*-тип проводимости, является перспективным материалом для тонкопленочных солнечных элементов. Для получения пленок SnS используют различные химические и физические методы. Наибольший интерес представляет химическое осаждение из водных растворов. Достоинством данного метода является простота реализации синтеза, высокая производительность, возможность влияния на протекание процесса путем изменения состава реакционной смеси.

Работа посвящена проведению теоретических расчётов граничных условий образований сульфида и гидроксида олова (II) в системе при использовании тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (*a*) и тиокарбамида $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (*б*). Присутствие лиганда цитрата натрия с концентрацией 0.15 моль/л обеспечивает совместное осаждение SnS и $\text{Sn}(\text{OH})_2$ в интервале pH от 6 до 12 (рисунок (*a*)), при этом минимальное содержание соли олова ρ_{Sn} , необходимого для образования SnS, почти не меняется при изменении концентрации халькогенизатора в интервале 0.05-0.2 моль/л. При использовании $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ минимальное содержание соли олова для осаждения увеличивается примерно в 2 раза по сравнению с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (см. рисунок).

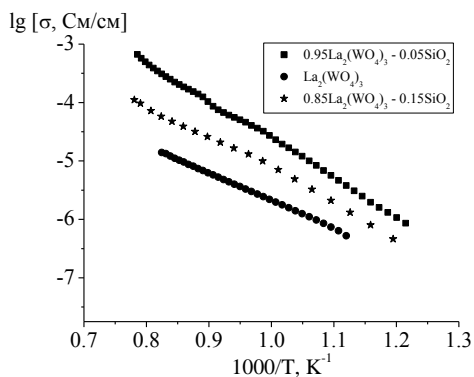


Граничные условия образования твердых фаз SnS и $\text{Sn}(\text{OH})_2$ от pH среды и концентраций $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (*a*), $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (*б*)

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $(1-x)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 - x\text{SiO}_2$ *Лопатин Д.А., Ефимова А.Н., Пестерева Н.Н., Гусева А.Ф.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В композитах на основе вольфраматов двухвалентных металлов со структурой шеелита при добавлении оксида вольфрама наблюдается рост проводимости на 1.5 – 2 порядка. Данный композитный эффект объясняется тем, что на границах зерен вольфрамата MeWO_4 образуется поверхностная фаза MeW-s , проводимость которой выше проводимости исходных фаз.

Ввиду того, что вольфраматы трехвалентных металлов имеют схожую структуру с вольфраматами двухвалентных металлов (структуру «дефектного шеелита») и отсутствует химическое взаимодействие между $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ и SiO_2 , в настоящей работе были получены композитные материалы на основе вольфрамата лантана с добавками оксида кремния. Зависимость электропроводности от температуры представлена на рисунке.



Температурная зависимость электропроводности композитов $(1-x)\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 - x\text{SiO}_2$

Как видно из графика, добавка 5 мольных % оксида кремния приводит к резкому росту электропроводности композита на 1.5 порядка. Этот факт можно объяснить тем, что по аналогии с вольфраматами двухвалентных металлов, на границе раздела $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 | \text{SiO}_2$ образуется поверхностная микрофаза, обладающая высокой проводимостью. Таким образом, в системе $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{SiO}_2$ имеет место композитный эффект.

Результаты исследований получены в рамках выполнения Государственного задания Министерства образования и науки России с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПОВ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В СЛОЖНОМ ОКСИДЕ
Ba₄In₆O₁₃ ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ, ПАРЦИАЛЬНЫХ
ДАВЛЕНИЙ КИСЛОРОДА И ПАРОВ ВОДЫ**

Лузанов П.Д., Корона Д.В., Кочетова Н.А.

Уральский федеральный университет

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

Сложные оксиды с перовскитоподобной структурой, где ионы металлов имеют пониженные координационные числа [VO_n] n<6, представляют большой практический интерес как кислородно-ионные и протонные электролиты.

В литературе описан сложный оксид Ba₄In₆O₁₃, характеризующийся блочно-слоевой структурой, где индий имеет два координационных окружения: [InO₃] и [InO₆] (перовскитные блоки). Электротранспортные свойства Ba₄In₆O₁₃ малоизучены. Установлено увеличение общей проводимости с ростом влажности атмосферы (pH₂O) в среднетемпературной области, что позволяет предполагать наличие протонного переноса. Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода (pO₂) свидетельствуют о наличии электронной (n-типа) проводимости, вклад которой необъяснимо возрастает при увеличении влажности. Вопрос о транспортных свойствах и определении парциальных проводимостей Ba₄In₆O₁₃ требует дальнейшего изучения.

Целью работы является установление носителей тока в сложном оксиде Ba₄In₆O₁₃ при изменении параметров внешней среды: T, pO₂, pH₂O.

Образец Ba₄In₆O₁₃ был получен твердофазным методом из исходных реагентов BaCO₃ и In₂O₃ (ос.ч) в температурном интервале 800–1300 °С. Спекание керамики проводили при 1350 °С. Рентгенофазовая аттестация (D8 Advance, Bruker, Германия) подтвердила, что образец однофазен, имеет орторомбическую структуру: пр. гр. *Cmm2*, *a*=11.910(6) Å, *b*=11.864(0) Å, *c*=20.571(9) Å.

Общая электропроводность образца была измерена методом электрохимического импеданса (Elins Z-1000P, ООО «Элинс», Россия) в диапазоне 1–10⁶ Гц в интервале 900 – 200 °С в сухой и влажной атмосферах. Транспортные свойства исследовали с помощью метода ЭДС. Суммарные ионные числа переноса были определены в сухой и влажной атмосферах в интервале температур 450–950 °С при реализации кислородной концентрационной ячейки. Было показано, что в высоких pO₂ при температурах выше 750 °С ионные числа переноса составляют ~20%, при понижении температуры наблюдается рост вклада ионного переноса, при этом во влажной атмосфере рост более существенный: при температуре 450 °С ионные числа переноса в сухой атмосфере составляют 75%, во влажной – 97%. Это подтверждает наличие протонного переноса при увеличении pH₂O и принципиально согласуется с результатами температурных зависимостей общей проводимости. Кажущееся число переноса протонов было определено методом ЭДС как для высоких, так и для низких значений pO₂ при реализации пароводяной концентрационной ячейки. На основании полученных данных был проведен расчет парциальных вкладов проводимостей.

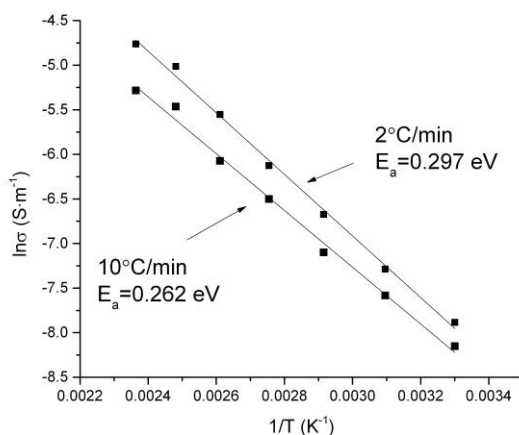
**ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА
АЛЮМИНАТА МЕДИ СО СТРУКТУРОЙ ДЕЛАФОССИТА***Макогон А.Г., Белая Е.А.*Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Кристаллическая структура соединений CuMO_2 ($M - \text{Al, Ga, In, Y, Sr}$) состоит из чередующихся слоев Cu^{1+} (ab - плоскость) и октаэдров MO_6 , ориентированных вдоль оси c кристалла. Каждый ион Cu^{1+} оказывается дважды координированным с атомами кислорода, образуя структуру O-Cu-O , которая связывает октаэдры MO_6 . Такая особенность кристаллической структуры соединения CuAlO_2 приводит к анизотропным транспортным и оптическим свойствам материала.

Для синтеза данного соединения использовали модифицированную нитрат-цитратную технологию золь-гель синтеза. В результате соотношение компонентов в системе составило $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}:\text{H}_3\text{Cit}$ как 1:1:4. Образцы прокаливали в муфельной печи при 1000°C , используя следующий режим: резкий нагрев-выдержка-охлаждение. Режимы охлаждения составили $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и $2^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Измерения проводимости для данных проводили на импеданс-метре ElinsZ-1500J в диапазоне частот 10 Гц – 1 МГц и интервале температур 298–423К.

CuAlO_2 , полученный в условиях быстрого охлаждения, имеет тенденцию к снижению энергии активации проводимости. Данное значение может указывать на повышенное число поверхностных дефектов, что согласуется с данными РФА. Но так же наблюдается увеличение электропроводности с уменьшением скорости охлаждения (см. рисунок).



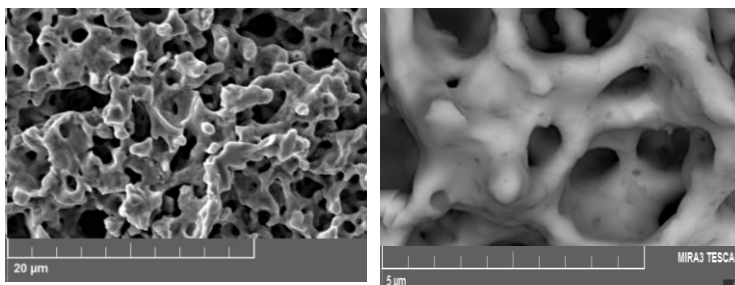
Электропроводность образцов алюмината меди со структурой делафоссита, полученных в условиях разной скорости охлаждения

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ДЕАЛЛОИНГ СПЛАВА $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$
В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ Li, Cs, K / Cl***Маркелова Н.И., Кулик Н.П., Шутов Н.К., Ткачев Н.К.*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В литературе имеется огромное количество публикаций, посвященных получению нано - и микропористых металлов с помощью деаллоинга - селективного анодного растворения сплавов в водных средах. Сведения о деаллоинге в высокотемпературных солевых расплавах практически отсутствуют. Между тем использование расплавов может способствовать ускорению процесса и получению информации для более глубокого понимания его механизма. Целью нашего исследования является разработка методики электрохимического деаллоинга в солевом расплаве на примере сплава Ag-Zn в эвтектике (мол. %) 57.5 LiCl-26CsCl-16.5KCl при температуре 300 °С.

Растворением кусочков серебряной проволоки в жидком цинке в атмосфере аргона был получен сплав, соответствующий ϵ -фазе состава $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$, из которого изготавливали рабочие электроды в форме цилиндров диаметром 3 мм. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке с капсулированным в алундовом чехле электродом сравнения Ag/ Li,Cs,K/Cl+ 3 мол.% AgCl, контакт с рабочим электролитом которому обеспечивали микроотверстия в стенках чехла. Контейнером для расплава и вспомогательным электродом для поляризации служил тигель из стеклоуглерода CV-1200, на дно которого помещали сплав Вуда или медную пластину в качестве контейнера для выделяющегося цинка.

Были опробованы потенциостатический и гальваностатический режимы селективного анодного растворения цинка при варьировании длительности, плотности тока и величины прикладываемого потенциала. Наиболее успешным оказался деаллоинг при пропускании постоянного тока плотности 20-35 mA/cm^2 в результате которого получены структуры с порами микронного размера, содержащие 95-100 мол.% Ag (см. рисунок).



Поверхность сплава после деаллоинга при $i = 22 \text{ mA/cm}^2$

Работа поддержана грантом РФФИ 20-03-00267 А.

**СИНТЕЗ НОВЫХ Li⁺-ИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ
С ГРАНАТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ Li_xLa₃In₂O_{12-δ}***Мартемьянова Д.Н., Анимица И.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Электрические аккумуляторы являются незаменимыми источниками тока в современном мире. Среди известных батарей, литий-ионные, занимают особое место: такие аккумуляторы являются высокоэффективными источниками тока и обладают большой емкостью, что позволяет успешно использовать их в науке и технике.

На настоящий момент наиболее высокопроводящими твердыми Li-ионными проводниками являются сложнооксидные фазы со структурой граната с общей формулой Li_xLa₃M₂O₁₂. Концентрация лития в этих структурах может варьироваться в широких пределах, причем с увеличением содержания лития возрастает электропроводность. Кроме того, соединения со структурой граната обладают химической и фазовой стабильностью, что делает их идеальными кандидатами для применения в составе литий-ионных аккумуляторов. Однако в литературе не описаны составы с 3-х зарядным M-катионом.

Поэтому целью данной работы является исследование возможности получения новой фазы Li₉La₃In₂O₁₂, а также структурного аналога Li₇La₃In₂O₁₁, и изучение их физико-химических свойств. Ранее авторами [1-2] было установлено, что метод синтеза влияет на структуру соединения, так цирконат лантана-лития Li₇La₃Zr₂O₁₂ при твердофазном методе синтеза формировался в тетраганальной модификации, а при растворном – в кубической.

В связи с вышесказанным, образцы Li₉La₃In₂O₁₂ и Li₇La₃In₂O₁₁ получали как твердофазным, так и растворным методами синтеза. Структура полученных соединений была установлена методом рентгеноструктурного анализа. Электрические свойства изучались методом электрохимического импеданса. Проведено сравнение электрических свойств с известными Li-ионными электролитами.

1. Awaka J. Crystal Structure of Fast Lithium-ion-conducting Cubic Li₇La₃Zr₂O₁₂ // The Chemical Society of Japan. 2010. V. 40. P. 60–62.

2. Awaka J. Synthesis and structure analysis of tetragonal Li₇La₃Zr₂O₁₂ with the garnet-related type structure // Journal of Solid State Chemistry. 2009. V. 182. P. 2046–2052.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ ФЕРРИТОВ НЕОДИМА-БАРИЯ В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ АТМОСФЕРАХ

Тарутина Л.Р.^(1,2), Лягаева Ю.Г.^(1,2), Руденко А.О.⁽²⁾,
Вдовин Г.К.⁽²⁾, Медведев Д.А.^(1,2)

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Разработка высокоэффективных электродов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) или электролизеров (ТОЭ) является актуальным направлением высокотемпературной электрохимии, связанным со снижением рабочих температур этих устройств до 500–700 °С. Это благоприятно с точки зрения увеличения срока службы ТОТЭ и ТОЭ, поскольку при пониженных температурах замедляются процессы спекания пористых электродов и межфазного взаимодействия. С целью упрощения технологических режимов получения многослойных ТОТЭ/ТОЭ и уменьшения числа используемых материалов актуально использовать такие электродные системы, которые показывают приемлемые функциональные свойства как в окислительных, так и в восстановительных атмосферах.

В рамках настоящей работы проведен синтез фаз $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, а также изучено влияние различной модификации базовой структуры – концентрации бария ($x = 0.4$ или 0.6) и типа допанта ($M = \text{Cu}$ или Ni) – на фазовый состав, кислородную нестехиометрию, термические и электрические характеристики. На основе полученных данных был выбран наиболее оптимальный состав электрода, аттестация которого была проведена на симметричных ячейках с протонпроводящим электролитом $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ во влажном воздухе и водороде. Показано, что для электрода состава $\text{Nd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (NBFC) поляризационное сопротивление при 600 °С составило 1.1 и 15.1 Ом см² для окислительной и восстановительной атмосфер соответственно (см. рисунок). Это является одним из первых свидетельств применения ферритов в симметричных ячейках с протонпроводящими электролитами.

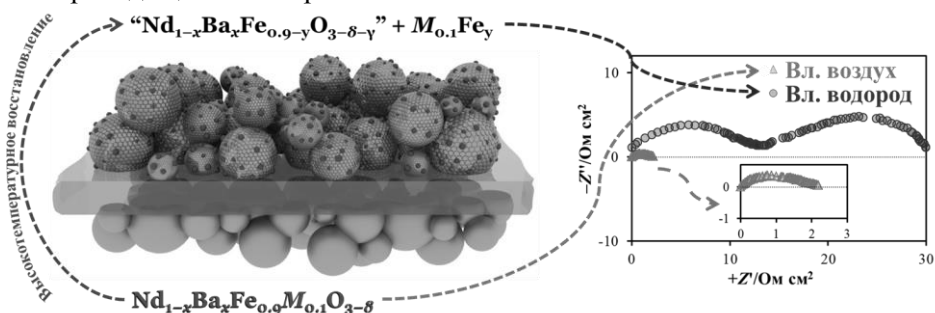


Схема восстановления NBFC и его электрохимическая активность
Работа выполнена в рамках стипендии Президента РФ (СП-161.2018.1).

**ЦИНК-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ LaScO_3 :
СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА***Мучкина Е.А.⁽¹⁾, Белова К.Г.^(1,2), Обрубова А.В.^(1,2), Анимца И.Е.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Перовскит LaScO_3 – перспективная основа для создания ионных проводников, полученные на его основе материалы обладают высокой проводимостью и химической стабильностью, однако наиболее часто повышения его транспортных характеристик добиваются допированием щелочноземельными элементами, непосредственным следствием которого может быть деградация керамики. Поэтому интерес представляет возможность улучшения транспортных характеристик скандата лантана без использования элементов ПА-группы.

Ион Zn^{2+} был выбран не только как элемент, не принадлежащий к группе щелочноземельных металлов, но и будет выступать как акцепторная примесь, обуславливающая появление кислородных вакансий, кроме того, цинк известен как хороший спекающий агент.

Таким образом, в работе были исследованы твердые растворы $\text{LaSc}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-0.5x}$ особое внимание было уделено аттестации общей электропроводности.

Синтез $\text{LaSc}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.7$) по твердофазной технологии осуществлялся из оксидов соответствующих металлов (La_2O_3 , Sc_2O_3 , ZnO) при ступенчатом повышении температуры с шагом 200 °С в температурном интервале 700 – 1300 °С на воздухе. После каждого шага отжига выполнялись перетирания в среде этилового спирта в агатовой ступке.

В работе была установлена область гомогенности твердых растворов, кристаллизирующихся в типе ромбического перовскита с пространственной группой $Pnma$. Уточнение параметров решетки проводилось в программе FullProf-2011.

Для исследования влияния метода синтеза на проводимость полученные образцы были исследованы методом электрохимического импеданса. Электрическую проводимость спеченных образцов измеряли как функцию от температуры в интервале 200 – 1000 °С в атмосферах различной влажности.

**АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОПОДОБНОЙ СИСТЕМЫ
 $Mn_5Si_{3-2,40}Ge_{2,40}$ В СРЕДЕ ВОДНОГО РАСТВОРА СУЛЬФАТА НАТРИЯ***Мясников Д.А., Ракитянская И.Л.*Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Исследование анодного поведения сложных металлоподобных многокомпонентных систем является актуальной задачей при поиске новых конструкционных материалов. Силицидо-германиды марганца являются интересными по своим свойствам системами, при этом их поведение в нейтральных средах изучено слабо.

В качестве рабочего электрода использовалась тройная система $Mn_5Si_{3-2,40}Ge_{2,40}$. Анодные поляризационные кривые и ЦВА кривые снимались на потенциостате-гальваностате Metrohm Autolab PGSTAT302N в режиме потенциодинамической развертки в диапазоне скоростей развертки от 1 до 200 мВ/с при температуре $25 \pm 5^\circ\text{C}$ в условиях естественной аэрации и стационарной диффузии. Рабочие растворы сульфата натрия были приготовлены на деионизированной воде.

Методом циклической вольтамперометрии было установлено, что силицидо-германид марганца окисляется с высокими плотностями анодного тока. Электрод способен к пассивации при высоких положительных потенциалах. Были отмечены осцилляции плотности анодного тока при переходе в пассивную область. При обратной развертке потенциала наблюдается пик тока, который свидетельствует о продолжающемся процессе окисления и развитии эффективной поверхности образца.

С увеличением скорости развертки от 1 мВ/с до 200 мВ/с плотность тока анодного окисления возрастает на три-четыре порядка, а потенциал пассивности сдвигается в более положительную область. Также, чем выше скорость развертки, тем менее сформирована оксидная пленка и при скорости 200 мВ/с пассивации не происходит. Вид кривой упрощается, но основные закономерности окисления остаются прежними.

Методом поляризационных кривых установлено, что анодное поведение данной системы зависит от концентрации электролита. В более концентрированных растворах имеется явный участок перехода в пассивное состояние, и пассивация происходит раньше чем в разбавленных растворах. В случае разбавленных растворов участок перехода в пассивное состояние полностью выражен скачками плотности анодного тока.

Следовательно, силицидо-германид обладает слабой устойчивостью к коррозии. Он способен пассивировать свою поверхность лишь при высоких положительных потенциалах, а блокирующий поверхность оксидный слой имеет несовершенную структуру.

**ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ,
ДОПИРОВАННОЙ ИОНАМИ КАДМИЯ***Новожилова Е.А., Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А.*Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Среди гидратированных гетерополикислот найдено большое число протонных проводников, которые имеют перспективы применения в качестве водородных сенсоров, датчиков влажности и т.д. К таким соединениям относится полисурьмяная кислота (ПСК) состава $H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$, транспортные свойства которой связывают как с проводимостью по поверхности зерен, так и по каналам структуры. В связи с этим целью работы было определение влияния поверхностной составляющей в общую проводимость. В качестве объектов исследования были выбраны образцы H- и Cd-форм ПСК.

Синтез Cd-форм проводили путем выдерживания образцов ПСК в растворах сульфата кадмия заданной концентрации в течение 24 часов, после чего образцы отмывали от сульфат-ионов и высушивали на воздухе. РФА образцов проводили методом порошка на дифрактометре ДРОН-3М (фильтр. $CuK\alpha$ – излучение). Элементный анализ образцов проводили с использованием РФЭС-спектрометра Oxford INCA X-max 80, установленного на СЭМ JEOL JSM 6510. Протонпроводящие свойства изучали в интервале частот от 2МГц до 10Гц с помощью импедансметра Elins-Z1500J при RH=58%, T=25°C. Для этого образцы спрессовывали в виде таблеток одинаковой толщины; площадь образцов оценивали по площади поверхности графитового электрода.

Согласно данным РФА, полученные образцы кристаллизуются в структурном типе пирохлора (пр.гр.симв. Fd3m), при этом для Cd-форм фиксируется погашение нечетных рефлексов. Следовательно, ионы кадмия замещают протоны в гексагональных каналах структуры, располагаются в 16d позициях.

Годограф импеданса образцов ПСК и $H_{0.6}Cd_{1.4}Sb_2O_6 \cdot nH_2O$ состоит из полукруга в высоко- и среднечастотной области, отвечающий за транспорт протонов в образце и низкочастотного луча, характеризующего процессы на электродах. Значения проводимости были найдены путем экстраполяции низкочастотного луча годографа импеданса на ось активных сопротивлений. Для образца ПСК величина проводимости составила $1.8 \cdot 10^{-2}$ См/м, а для $H_{0.6}Cd_{1.4}Sb_2O_6 \cdot nH_2O$ – $7.7 \cdot 10^{-6}$ См/м.

Механизм транспорта заряда в ПСК, согласно литературным данным, основан на скоррелированном транспорте протонов вдоль определенной цепи водородных связей. Вероятно, введение ионов кадмия в гексагональные каналы структуры типа пирохлора приводит к разрушению водородных связей внутри каналов структуры и к уменьшению протонной проводимости почти на 4 порядка. Транспорт протонов в Cd-форме может быть осуществлен по поверхности зерен с участием молекул поверхностной воды.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (проект № 18-33-00269).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ИЗ КРАСНОГО ШЛАМА

Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Боталов М.С., Окилов Б.Р., Шестаков К.

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

Красный шлак является побочным продуктом процесса Байера, основного способа переработки бокситовых руд. В настоящее время в мире ежегодно образуется более 200 млн тонн красного шлама. Большая часть его размещается в специально оборудованных шламохранилищах, являясь источником потенциальной угрозы окружающей среде и населению.

Существует множество направлений переработки красного шлама: использование в качестве строительных материалов, пигментов, обработка сточных вод, а также извлечение ценных компонентов, например скандия. При переработке бокситов скандий полностью концентрируется в красном шламе, его концентрация составляет 100-300 г/т в зависимости от состава исходного боксита.

Перспективным при разработке «зеленых» технологий переработки красного шлама может быть использование пропиленкарбоната. Он относится к IV классу опасности и используется в качестве растворителя в жидкостной экстракции. Пропиленкарбонат в присутствии щелочи гидролизует до 1,2-пропиленгликоля по реакции:



Обратная реакция является способом его регенерации.

В работе использовался красный шлак Богословского алюминиевого завода (Красноурьинск, Свердловская область, Россия), содержание скандия в нем составляет 0,014%. Навеска красного шлама приводилась в контакт с раствором и выдерживалась при непрерывном перемешивании в течение 2 ч. Полученный фильтрат анализировался методом ICP-MS. Максимальная степень извлечения скандия составила 1,1% (см. таблицу).

Степень извлечения скандия из красного шлама, %

Т, °С	Концентрация пропиленкарбоната, %		
	25	50	100
25	0,60	0,59	1,02
50	0,52	0,55	1,05
80	0,56	0,59	1,10

Показано, что пропиленкарбонат напрямую не выщелачивает скандий из красного шлама и может быть использован в качестве растворителя для экстракции из пульпы. Однако данный вопрос несомненно требует дальнейших исследований.

**СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$
С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ГЕТЕРОГЕННОГО ДОПАНТА $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$** *Орлова К.А., Матвеев Е.С., Кочетова Н.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Широко изучен кислородно-протонный проводник индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, однако его использование в качестве электролита для электрохимических устройств затруднено тем, что при температурах ниже 925°C у сложного оксида наблюдается фазовый переход, сопровождающийся упорядочением кислородных вакансий и снижением подвижности ионных носителей (как ионов кислорода, так и протонов). Улучшать функциональные свойства индата бария можно методом гетерогенного допирования – путем создания композитов. Ранее было доказано наличие композиционного эффекта проводимости для эвтектических композитов состава $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. Однако область с малым содержанием x , где могут проявляться дополнительные эффекты увеличения электропроводности (это известно на примере других систем), детально изучена не была.

Целью настоящей работы стало получение композиционных образцов в системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$ с малым содержанием допанта (до 7 мол.%) и изучение их электрических свойств.

Композиционные образцы составов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ ($x = 0.01 - 0.07$) получали методом механического смешения соответствующего количества исходных фаз, предварительно синтезированных твердофазным методом и аттестованных РФА (D8 Advance, Bruker). Спекание керамики проводили ниже (1300°C) и выше (1400°C) температуры эвтектики в течение 12 часов.

Электрические свойства керамических образцов исследовали методом импедансной спектроскопии (Z-1000P, Elins, Россия) в частотном диапазоне 100 Гц – 1 МГц в сухой ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5}$ атм) и влажной ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм) атмосферах в интервале температур $270\text{--}930^\circ\text{C}$. Установлено, что все образцы реагируют на изменение влажности: во влажной атмосфере при температурах ниже 600°C электропроводность значительно растет (до полутора порядков величины), что связано с появлением протонного переноса. Эффект увеличения общей проводимости максимален для образцов, обработанных выше температуры эвтектики. Анализ концентрационной зависимости показал, что с увеличением количества гетерогенной добавки проводимость образцов монотонно увеличивается, для образца с $x = 0.07$ рост проводимости составляет более порядка величины, дополнительных эффектов в области малых значений x не наблюдается.

Электропроводность образца с $x = 0.03$ измеряли при вариации парциального давления кислорода $p_{\text{O}_2} = 10^{-16} - 0.21$ атм (Zirconia-M, Россия) при температурах $400 - 900^\circ\text{C}$ в атмосферах различной влажности. Была проведена дифференциация общей проводимости на составляющие: протонный, кислородно-ионный, электронный вклады.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЗАРОДЫШЕЙ НА ЧУЖЕРОДНОЙ ПОДЛОЖКЕ

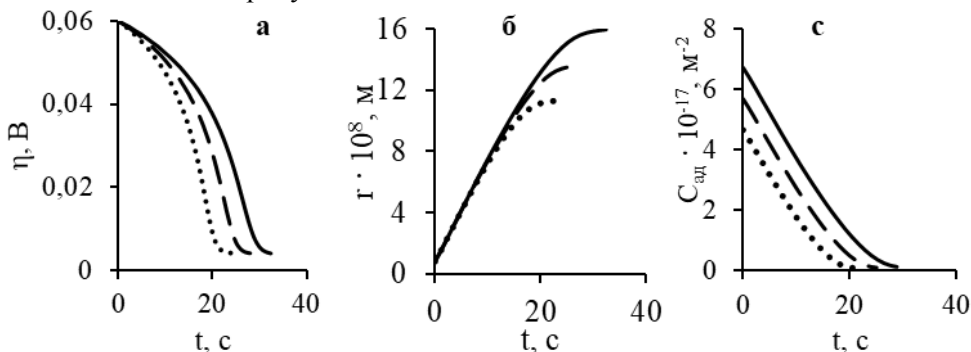
Панащенко И.А., Орлова А.А., Останина Т.Н., Даринцева А.Б.

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

При гальваностатическом электролизе на инертную подложку образование новой фазы протекает через кристаллизацию зародышей. Если организовать немедленное отведение их с поверхности катода, то возможно получение наноструктурированного дендритного осадка.

При электролизе ток (I), подаваемый на катод, расходуется на зарядку двойного электрического слоя (I_C), на образование зародышей (I_F) и их рост ($I_{\text{РОСТ}}$). В ходе электролиза происходит перераспределение задаваемого тока между этими параллельными процессами, кроме того зародыши представляют собой поверхности малого радиуса кривизны. Перенапряжение на электроде снижается за счет накопления на поверхности электрода адатомов, при достижении критической концентрации адатомов происходит образование зародыша. Расчет динамики роста и образования зародышей проводили численным моделированием методом Рунге-Кутты в Mathcad. Численным экспериментом проведено сравнение влияния величины задаваемого тока, плотности тока обмена восстановления металла, удельной электропроводности раствора, равновесной концентрации адатомов и концентрации ионов металла в растворе электролита.

Результаты расчета по влиянию удельной электропроводности раствора электролита показаны на рисунке.



Изменение катодного перенапряжения (а), радиуса зародыша (б) и концентрации адатомов (в) при разной удельной электропроводности раствора электролита, См/м: линия – 0,78; пунктир – 0,68, точки – 0,58

Согласно расчетам, в растворах с большей электропроводностью кристаллизуются более крупные зародыши. Уменьшение перенапряжения и скорости накопления адатомов происходит за больший период времени.

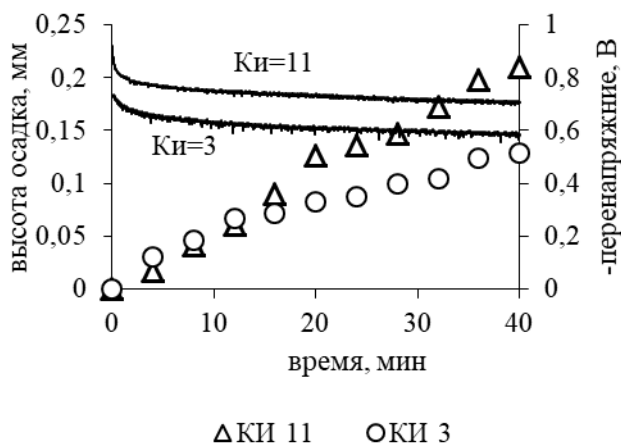
ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ДЕНДРИТНЫХ ОСАДКОВ КОБАЛЬТА

Панащенко И.А., Иванов А.В., Ильина И.Е., Останина Т.Н., Даринцева А.Б.

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

Промышленным способом получения дендритных осадков металлов из водных растворов является гальваностатический электролиз. Задаваемое значение тока превышает предельный диффузионный ток в K_i раз (K_i – коэффициент истощения).

Исследование динамики роста дендритного осадка кобальта проводили в растворе следующего состава 0,2 моль/л $CoCl_2$ и 4 моль/л NH_4Cl . Методом хроновольтамперометрии при разных скоростях развертки потенциала определили кинетические параметры восстановления кобальта: плотность тока обмена $5 \cdot 10^{-6}$ А/м² и коэффициент переноса 0,49. Гальваностатический электролиз проводили на стрержневом медном электроде диаметром 2 мм, на который перед каждым опытом наносили слой кобальта. В стеклянном электролизере размещали кольцевой кобальтовый анод, в качестве электрода сравнения использовали хлорид серебряный электрод. Электролиз проводили в течении 40 минут при задании следующих коэффициентов истощения 3 и 11. В ходе опыта на видеокамеру фиксировали изменение диаметра электрода с осадком и с помощью потенциостата AutoLAB задавали ток и регистрировали потенциал электрода (см. рисунок).



Изменение перенапряжения (линии) и высоты слоя дендритного осадка кобальта при разных K_i

Расчет по модели гальваностатического электролиза на стрержневом электроде показал, что при $K_i=3$ в осадке преобладают частицы с радиусом вершин 8,5 мкм, а при $K_i=11$ – 7,6 мкм.

**ВЛИЯНИЕ V_2O_3 НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ЛИТИЙАЛЮМОГЕРМАНОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ***Першина С.В.⁽¹⁾, Дзюба М.Ю.^(1,2)*⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20⁽²⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Литий-проводящая стеклокерамика со структурой NASICON перспективна в качестве твердого электролита для литий-ионных аккумуляторов, поскольку обладает не только высокой катионной проводимостью, но также имеет плотную микроструктуру и высокую механическую прочность. Известно, что проводимость стеклокерамики на основе стекла системы $Li_2O-Al_2O_3-GeO_2-P_2O_5$ варьируется от 10^{-6} до 10^{-4} См/см при 25 °С в зависимости от температуры кристаллизации и времени выдержки. Электропроводность зависит от многих факторов: размера зерен, их однородного распределения, наличия и расположения пор. Для получения электролитической мембраны с улучшенными характеристиками необходимо подобрать оптимальные условия кристаллизации, поэтому исследование кинетики кристаллизации базовых стекол является важной практической и фундаментальной задачей.

В основном в литературе представлены исследования по влиянию частичного замещения ионов Ge^{4+} в $LiGe_2(PO_4)_3$ на трехвалентные ионы, в частности Al^{3+} . Однако практически отсутствуют данные по влиянию низкоплавкой добавки V_2O_3 на кинетику кристаллизации и электропроводность проводника $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$. В данной работе получены стекла системы $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3 - x$ масс% V_2O_3 методом закаливания расплава и изучены их термические свойства методом дифференциально-сканирующей калориметрии на синхронном термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) при разных скоростях съемки.

Определены характеристические температуры: стеклования (T_g), начала кристаллизации (T_x) и пика кристаллизации (T_p), а также вычислена термическая стабильность ($T_x - T_g$) стекол. Энергия активации кристаллизации стекол вычислена с помощью неизотермической модели по уравнению Киссинджера. Установлено, что введение V_2O_3 способствует снижению T_p , что облегчает процесс кристаллизации стекол, т.е. кристаллизация борсодержащих стекол начинается при более низких температурах по сравнению с недопированными стеклами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Свердловской области в рамках научного проекта № 20-43-660015.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$ *Пузачев С.А., Анимица И.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Интерес к фазам семейства LAMOX возник после обнаружения научной группой Лакорре высокой кислород-ионной проводимости в $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в 2000 г. С тех пор многочисленные научные исследования направлены на модифицирование состава и структуры таких фаз с целью увеличить либо ионную, либо электронную составляющие проводимости, повысить химическую стабильность в низких $p\text{O}_2$, к высоким $p\text{CO}_2$ и т.д. Среди разнообразных методов допирования фаз семейства LAMOX, с целью оптимизации их функциональных свойств, метод гомогенного катионного допирования используется достаточно широко, однако метод введения гетерогенных добавок изучен недостаточно. Необходимым условием для получения таких систем является химическая инертность гетерогенной добавки, поэтому возможно создание композиционных систем на основе фаз соседних по диаграмме состояния.

В настоящей работе изучены композиционные системы на основе $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$, в качестве гетерогенной добавки использовали соседнюю по диаграмме состояния фазу состава $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$.

Фазы $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$ и $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ были получены методом твердофазного синтеза из оксида Sm_2O_3 и паравольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Образцы были аттестованы рентгеновским методом анализа. Композиты были получены механическим смешением с последующей термообработкой при температурах ниже и выше температуры эвтектики. Область исследуемых составов: $(1-x)\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9 + x\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ $x=5, 10, 15, 20, 25, 30, 70, 75, 80, 85, 90, 95\%$. Проведены измерения температурных зависимостей электропроводности.

Проведено сравнение электропроводности с композиционными системами на основе фаз семейства LAMOX ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$).

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОВ НА ОСНОВЕ CeAlO_3

Смелов А.О., Корона Д.В., Анимица И.Е.

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

Важное направление в современной энергетике – разработка твердооксидных топливных элементов ТОТЭ. Особенно перспективны ТОТЭ, в которых используется электролит с протонной проводимостью, так как это позволяет снизить рабочие температуры и увеличить эффективность работы ТОТЭ. В настоящей работе проведена разработка методов синтеза и исследование проводимости протонных электролитов на основе алюмината церия CeAlO_3 со структурой перовскита, допированного ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Были синтезированы фазы составов CeAlO_3 , $\text{CeAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.95}$, $\text{CeAl}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.95}$, $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{2.95}$. Для синтеза использовались исходные $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (методом термогравиметрии было установлено значение $x = 4.87$), Al_2O_3 и MgO , CaCO_3 . Исходные навески, взятые в стехиометрических соотношениях, были перетёрты в агатовой ступке в среде этилового спирта. Ступенчатый отжиг проводили в интервале температур 900–1400 °С в атмосфере аргона, в качестве восстановителя использовали активированный уголь. Отжиги проводили на таблетированных образцах, которые содержали восстановитель, его содержание варьировали и доводили до 66.35% от массы образца. Рентгенофазный анализ проводили на всех стадиях синтеза. Образование перовскитной фазы на основе CeAlO_3 начинается при температурах выше 1000 °С. На рентгенограммах также присутствуют оксиды Ce_2O_3 и CeO_2 . Конечный однофазный продукт – перовскитная фаза, образовывался при температурах 1400 °С.

Проведены исследования электрических свойств и сравнение проводимостей в зависимости от природы допанта.

**СПОСОБ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА
АЛЮМИНИЯ И ТВЕРДОГО РАСТВОРА
ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ЦИРКОНИЯ**

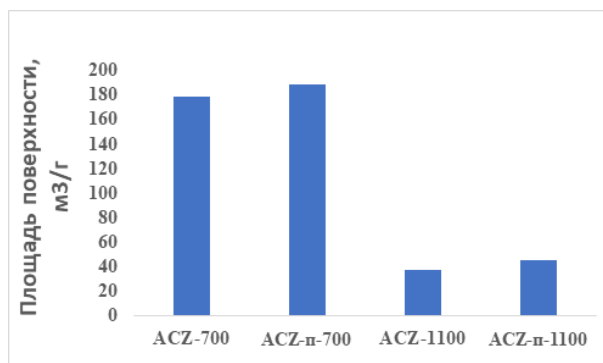
*Солодовникова П.А., Пономарев А.В., Гурьянова А.А., Машковцев М.А.,
Берёскина П.А., Бакшеев Е.О., Рычков В.Н.*
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Смесь стабилизированного оксида алюминия и твердого раствора оксидов церия и циркония широко применяется в автомобильных катализаторах как носитель каталитически-активной фазы.

Цель работы – изучить влияние стадии помола на удельную поверхность порошков, полученных методом смешения гидроксидов и гидратированных оксидов металлов с последующим совместным обжигом.

Образцы синтезировали при постоянном рН (8.0 ± 0.3) путем отдельного осаждения гидроксидов алюминия и лантана и гидроксидов церия, циркония, иттрия и лантана. Часть общей суспензии подвергали помолу в бисерной мельнице при помощи мелющих тел из оксида циркония диаметром 1 мм при скорости вращения вала 5000 об/мин. Образцы сушили и обжигали при 700 °С и 1100 °С. Удельную площадь поверхности определяли с помощью низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на приборе 1200 Nova Quantohrom по методу БЭТ.

Образцам присвоили шифры: ACZ-700 – без помола с обжигом при 700 °С, ACZ-п-700 – помол с обжигом при 700 °С, ACZ-1100 – без помола с обжигом при 1100 °С, ACZ-п-1100 – помол с обжигом при 1100 °С. Как показано на рисунке, проведение стадии помола приводит к росту значений удельной поверхности.



Гистограммы зависимости удельной поверхности от наличия стадии помола в процессе синтеза

Авторы обнаружили, что помол позволяет более однородно распределить частицы двух веществ относительно друг друга, что обеспечивает более сильное проявление эффекта «диффузионного барьера».

**СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ
ДЛЯ СТАЛЕЙ-ИНТЕРКОННЕКТОРОВ ТОТЭ**

Солодянкин А.А.⁽¹⁾, Ананьев М.В.^(1,2), Еремин В.А.^(1,2)

⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Широкому применению твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на данный момент препятствует их низкий ресурс, одной из причин которого является взаимодействие функциональных материалов топливной ячейки и стали-интерконнектора. Для устранения этих нежелательных процессов необходим правильный выбор материала интерконнектора и состава защитного покрытия.

В данной работе предложены составы и разработаны методики нанесения двухслойного защитного покрытия на поверхность хромсодержащей стали 08X17T и никельсодержащего сплава 47НД. Покрытие формировали путем электроосаждения и электрофоретического осаждения с последующим двухстадийным обжигом при 850 °С в вакууме и при 1000 °С в воздушной атмосфере.

Исследование микроструктуры образцов сталей и оценку совместимости сталей со стеклогерметиками проводили с помощью автоэмиссионного электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия) с детектором для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 X-max 80 (Oxford Instruments, Великобритания). Рентгенофазовый анализ поверхности сталей без покрытия и с покрытием производили в геометрии скользящего пучка (угол наклона рентгеновского пучка составлял 1,5°) с помощью дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) в Cu-K α излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Измерение сопротивления образцов сталей без покрытия и с покрытием, а также исследование испарения летучих соединений хрома и железа из образцов сталей без покрытия и с покрытием проводили в рабочих условиях ТОТЭ (при температуре 850 °С, в процессе измерения через систему была организована продувка воздухом).

В работе продемонстрировано, что защитное покрытие улучшает микроструктуру поверхности сталей, обладает хорошей адгезией и высокой коррозионной стойкостью при температуре 850 °С в воздушной атмосфере и в зоне контакта со стеклогерметиками; образцы сталей с защитным покрытием обладают меньшим сопротивлением, по сравнению с образцами сталей без покрытия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-58-10006 «Фундаментальные вопросы электрической и механической коммутации единичных ячеек твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ)» с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

**ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2x}$
(СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ СВОЙСТВ)**Терещенко А.Р.⁽¹⁾, Егорова А.В.^(1,2), Белова К.Г.^(1,2), Анимщица И.Е.⁽¹⁾⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Сложные оксиды со структурой перовскита или родственными структурами в настоящее время представляют значимый интерес для исследования, связанный с возможностями их практического применения в качестве компонентов в различных электрохимических устройствах. Класс соединений со структурой перовскита представлен значительным количеством веществ. Известное соединение - индат лантана LaInO_3 принадлежит к структуре перовскита с пространственной группой *Pnma*. Структура индата лантана LaInO_3 состоит из наклоненных октаэдров InO_6 с ионами La^{3+} , расположенными между соседними октаэдрическими единицами. Функциональные характеристики фазы могут быть модифицированы допированием, такие составы имеют высокие значения кислород-ионной и протонной проводимости.

В настоящей работе в качестве допанта используется цинк, который замещает часть позиции трехзарядного элемента (индия) в В-подрешетке. Акцепторное допирование катионной подрешетки приводит к появлению вакансий кислорода в структуре и, следовательно, может увеличивать значения кислородно-ионной и протонной проводимости. В результате исследования было выяснено, что введение цинка улучшает спекаемость образцов и позволяет получить высокоплотную керамику, которая при длительном хранении не подвергается карбонизации.

В работе осуществлен твердофазный синтез новых соединений в системе оксидов $\text{LaO}_{1.5}\text{-InO}_{1.5}\text{-ZnO}$. Температурный режим синтеза 700–1200°C. После каждой стадии отжига образцы $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$ ($y=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.5$) перетирались в среде этилового спирта. Установлены границы области гомогенности, твердые растворы имеют ромбическую сингонию с пр. гр. *Pnma*, аналогично исходной матрице LaInO_3 .

Получена новая фаза с содержанием цинка и индия в соотношении 1:1. Фаза состава $\text{La}(\text{In}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ аттестована рентгенографически, рассчитанные параметры решетки составили: $a=5.9423\text{\AA}$, $b=8.2185\text{\AA}$, $c=5.7251\text{\AA}$; координаты атомов: La (0.05667, 0.25000, 0.01549), In (0.00000, 0.00000, 0.50000), Zn (0.00000, 0.00000, 0.50000), O1 (0.41580, 0.25000, -0.13680), O2 (-0.49463, -0.36063, -0.50063).

Электрические свойства однофазных образцов исследовали методом электрохимического импеданса в широком интервале температур и $p\text{O}_2$.

ГИГАНТСКИЙ МАГНИТНЫЙ ИМПЕДАНС МНОГОСЛОЙНОГО ЭЛЕМЕНТА С ВАРЬИРОВАНИЕМ ТОЛЩИНЫ МАГНИТНЫХ СЛОЕВ

Тимофеева А.В., Членова А.А., Лепаловский В.Н., Курляндская Г.В.

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

Сплав FeNi широко применяется в качестве материала чувствительных элементов датчиков магнитных полей, в том числе для элементов, работающих на таком высокочувствительном эффекте, как гигантский магнитный импеданс. Максимальная чувствительность по отношению к внешнему полю наблюдается для многослойных пленочных структур, в которых благодаря наноструктурированию сохраняются магнитомягкие свойства [1]. В данной работе представлен сравнительный анализ свойств многослойных пленок с разной толщиной и количеством магнитных слоев.

Многослойные пленочные структуры были получены ионно-плазменным напылением, со структурой типа $[Cu(3)/FeNi(X)]_Y/Cu(500)/[FeNi(X)/Cu(3)]_Y$, где $X=170$, $Y=3$ для образца 1, $X=100$, $Y=5$ для образца 2, $X=50$, $Y=10$ для образца 3 (см. рисунок). Толщина контролировалась контактным профилометром, магнитные свойства исследовали на магнитооптическом Керр-микроскопе и измерительном комплексе на основе анализатора Agilent e4991A. Магнитоимпедансное соотношение полного импеданса $\Delta Z/Z = (Z(H) - Z(H_{max})) / Z(H_{max})$, где $H_{max} = 140$ Э. При одинаковой суммарной толщине образцов и низком значении коэрцитивной силы, максимальное $\Delta Z/Z$ наблюдалась для образца 2 в интервале частот 1-300 МГц, что является следствием соотношения относительного малого вклада интерфейсов FeNi/Cu в магнитные свойства и, в то же время, высокого магнитодинамического отклика от каждого из магнитных слоев.

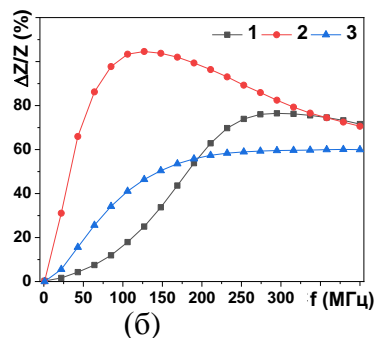
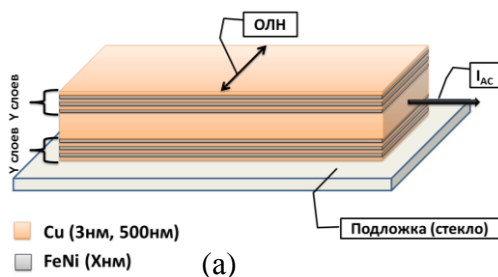


Схема многослойной пленочной структуры (а) и частотная зависимость для серии образцов с варьированной толщиной магнитного слоя (б)

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ФОСФОРНОСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Тимушков П.В., Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А.

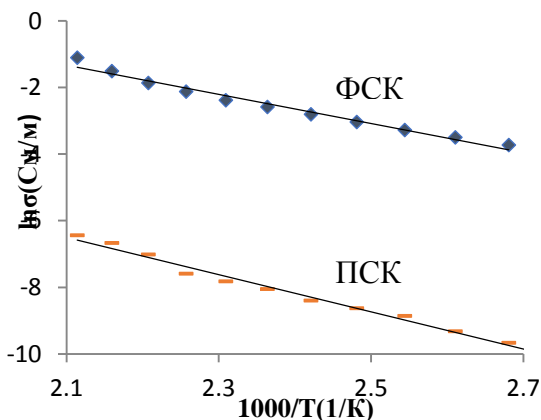
Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Одним из перспективных направлений в области химии твердого тела является получение материалов с высокими значениями протонной проводимости. Введение в структуру полисурьмяной кислоты (ПСК) ионов фосфора (V) может повысить ее протонпроводящие свойства. Однако данные по исследованию проводимости фосфорносурьмяной кислоты (ФСК) в литературе не многочисленны и во многом противоречивы.

В связи с этим целью работы является синтез ФСК и исследование протонной проводимости полученных соединений в интервале температур 373–473 К.

Образцы синтезированы по известной методике путем смешения растворов H_3PO_4 и $SbCl_5$ с последующим гидролизом. Были получены образцы ФСК с соотношением P:Sb= 1:7.

Измерение протонной проводимости провели в диапазоне частот $10^2 - 10^6$ Гц с помощью импедансметра ElinsZ-1000P в интервале температур 373 – 473 К. Величину проводимости определяли экстраполяцией прямой годографа в низкочастотной области на ось Z' .



Зависимость логарифма удельной проводимости образцов от обратной температуры

обусловлено большей электроотрицательностью иона фосфора по сравнению с ионами сурьмы (V), что приводит к снижению энергии водородной связи между протоном и атомом кислорода фосфорно-кислородного октаэдра. Это облегчает отрыв протонов и ускоряет их транспорт, по системе водородных связей, образованных молекулами воды и кислородом.

Проводимость ПСК и ФСК возрастает с увеличением температуры (см. рисунок) и для температуры 423 К составляет 0,3 и 7,5 мСм/м. По тангенсу угла наклона зависимости $\ln \sigma - 1/T$ определили энергию активации протонной проводимости, которая составила 46 и 36 кДж/моль для ПСК и ФСК соответственно.

Допирование ПСК фосфором (V) приводит к увеличению проводимости и уменьшению энергии активации. Это может быть обусловлено

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АТТЕСТАЦИЯ КОМПОЗИТНЫХ
ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ И $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$** *Токарева Е.С.⁽¹⁾, Пикалова Е.Ю.^(1,2), Пикалова Н.С.^(1,2), Филонова Е.А.⁽¹⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Уже достаточно продолжительное время внимание исследователей приковано к поиску оптимальных катодных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Одной из первоочередных задач, связанных с оптимизацией конструкций ТОТЭ, является снижение рабочей температуры с 900 – 1000 °С до 550 – 750 °С. На сегодня перспективными материалами для воздушных электродных устройств, работающих при пониженных температурах, считаются кобальт-содержащие материалы со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью, например, слоистый оксидный материал $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (ССО), известный своими термоэлектрическими свойствами. В качестве электролита перспективен состав $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY Yb), как обладающий высокой проводимостью и устойчивостью во влажной и углеродсодержащей атмосфере.

В настоящей работе синтез оксидов ССО и BCZY Yb проведен методом пиролиза органическо-солевых композиций. Выполнена их фазовая, структурная и микроструктурная аттестация, проведено изучение электропроводности, химической и термической совместимости.

Из полученных оксидных материалов ССО и BCZY Yb получены композитные электроды (1-х)ССО-хBCZY Yb с различным массовым содержанием (х=0.0; 0.3; 0.4; 0.5) на подложках из протон-проводящего электролита BCZY Yb . С целью оценки качества припекания композитного электрода (1-х)ССО-хBCZY Yb к подложке из электролита проведено исследование ряда образцов методом сканирующей электронной микроскопии. Поляризационные характеристики электродов на основе (1-х)ССО-хBCZY Yb и электродов с оксидными коллекторами $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}+2$ мас.% CuO и $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}+3$ мас.% CuO изучены методом импедансной спектроскопии на симметричных ячейках.

Показано, что использование коллектора $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}+2$ мас.% CuO улучшает поляризационные характеристики композитных электродов на основе (1-х)ССО-хBCZY Yb .

Установлено, что разработанный двухслойный электрод с функциональным слоем 0.7ССО-0.3BCZY Yb и коллекторным слоем $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}+2$ мас.% CuO превосходит по характеристикам известные электроды на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ с коллекторами на основе драгоценных металлов и может быть рекомендован к практическому применению в электрохимических устройствах с протонными электролитами.

Часть работы выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

ПЛОТНОСТЬ РАСПЛАВА KF-KCl В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ KI

Худорожкова А.О., Исаков А.В., Зайков Ю.П.

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

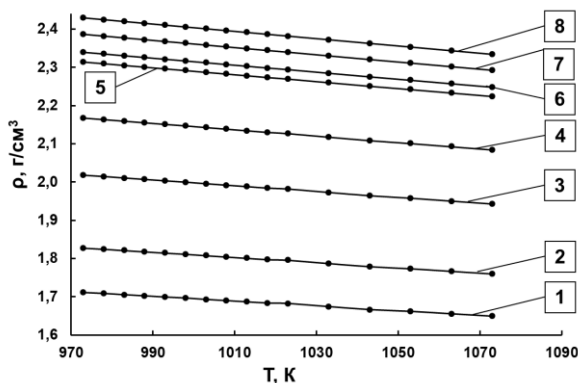
На сегодняшний день перспективным методом получения тонких пленок кремния, является электролиз расплавленных солей KF–KCl–KI. Знание физико-химических свойств позволит контролировать процесс осаждения, влиять на морфологию и структуру осадка. Для расширения представлений о свойствах расплава необходимо измерение плотности.

Измерение плотности расплавов солей проводили методом гидростатического взвешивания (метод Архимеда). Расчет плотности производили согласно уравнению (1):

$$\rho = \frac{(m_1 - m_2)}{V}, \quad (1),$$

где ρ – плотность расплава, (кг/м³), m_1 – масса не погруженного груза, (г), m_2 – масса погруженного груза, (кг), V – объем груза, (м³).

Плотность для расплавов в зависимости от содержания KI измерялась в диапазоне температур от 970 К до 1073 К. На рисунке представлены температурные зависимости (45 мол. % KF- 55 мол. % KCl)– KI.



Зависимость плотности расплавленных солевых систем (45 мол. % KF- 55 мол. % KCl)– KI от температуры при содержании KI, мол. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50; 5 – 75; 6 – 80; 7 – 90; 8 – 100

Выявлено, что добавки KI в электролит (45 мол. % KF- 55 мол. % KCl) увеличивают плотность. Значительное влияние на плотность оказывают добавки от 10 до 75 мол. % KI.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-33-90154.

ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Царева А.Д., Решетников С.М., Писарева Т.А.

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

Высокоэнергетические методы обработки поверхности металла, в частности ионное облучение, электроискровая обработка способствуют синтезу на этой поверхности неравновесных высокоактивных адсорбционных фаз. Часто указанные фазы, которые синтезированы этими методами, придают более высокую коррозионную стойкость обрабатываемому материалу. Особенно это характерно для импульсной лазерной обработки, входе которой на поверхность железа или нелегированной стали могут быть синтезированы пассивационные оксидные слои или содержащие адсорбированные атомы кислорода, способствующие переходу железа в пассивное состояние.

В нашей работе было изучено влияние импульсной лазерной обработки на сталь 0,8 в модельной среде нейтрального боратного буферного раствора. Облучение проводили в атмосфере воздуха, в качестве варьируемого параметра исследовали влияние частоты. Отметим, что независимые исследования поверхности после лазерного облучения показали, что в зависимости от энергии лазерного луча и скорости его сканирования на поверхности могут быть синтезированы следующие соединения – Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и FeO гидратированные формы. Каждое из этих соединений, способно увеличить коррозионную стойкость материала за счет того, что они способствуют переходу этого материала в пассивное состояние.

Исследования коррозионно-электрического поведения были проведены с помощью потенциодинамической методики в среде боратного буферного раствора. Образец помещался в боратный буферный раствор и выдерживался при потенциале $-0,800$ В, в течение 15 минут. Такая катодная тренировка поверхности электрода способствовала более воспроизводимым результатам, а также позволяла выявлять области условно активного растворения металлов и перехода в пассивное состояние.

Получены следующие результаты. При режимах обработки, которые мы использовали, все образцы показали улучшение коррозионных свойств металла, снижение анодных токов как в области условно активного растворения, так и в пассивной области, а также некоторое увеличение области потенциалов до начала перепассивации. Таким образом, на основании проделанной работы было показано, что лазерная обработка материалов в определенных режимах способствует синтезу на поверхности металла оксида Fe (II), Fe_2O_3 и частично гидратированного оксида Fe (II) – $\text{FeO}(\text{OH})$. Образование соединений Fe (III) в глубине слоя не происходит, именно поэтому оксидный слой более плотный, хотя и более тонкий и обладает хорошими защитными свойствами. Этим и объясняется более высокая коррозионная стойкость стали 0,8 после лазерной обработки.

РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ВТОРИЧНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Чернышев А.А.^(1,2), Храмов А.П.⁽²⁾, Зайков Ю.П.^(1,2)

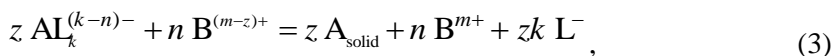
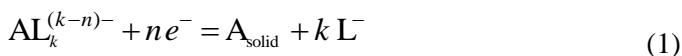
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Композитные материалы требуемой формы, способны расширить существующие и найти новые области применения известным металлам. Композит в своем составе, содержащий различные химические элементы организованные определенным образом, способен сочетать преимущества каждой составляющей. Перспективными технологиями получения композиционных материалов и изделий из них с заданной структурой и формой являются аддитивные технологии. Данными методами могут быть получены материалы, основанные как на отдельных металлах, так и их сплавах. К примеру, метод селективного лазерного спекания позволяет формировать композитные изделия сложной конфигурации, по форме существенно отличающиеся от тел вращения.

Перспективным способом получения порошковых материалов является вторичное восстановление при электролизе расплавов солей. Данным способом могут быть получены порошки различной дисперсности и химического состава. В частности способом вторичного восстановления в расплавах солей могут быть получены порошковые материалы из редких, благородных элементов с близким к ста процентам выходом готового продукта.

Процессы, протекающие при вторичном восстановлении можно описать следующими уравнениями:



где А – восстанавливаемый металл, В – металл восстановитель (щелочной), L – лиганд.

В случае электролиза бинарного расплава с одним анионом, когда нет необходимости учитывать реакцию образования комплексов константу равновесия реакции можно выразить следующим уравнением:

$$K_C^{**} = \exp \left[\frac{znF}{RT} \left(E_{A^{n+}/A(\text{solid})}^* - E_{B^{m+}/B(\text{dissol. metal})}^0 \right) \right] \cdot \frac{V^{n+z}}{N_{B^{m+}}^n} \quad (4)$$

Полученная зависимость константы равновесия реакции позволяет рассчитать концентрации для всех компонентов реакции, как в объеме электролита, так и в приэлектродном слое.

УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ХЛОРАЛЮМИНАТНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ ХЛОРИДА

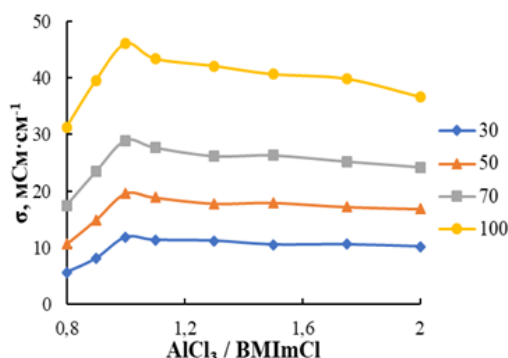
Эльтерман В.А., Елишина Л.А., Шевелин П.Ю., Бороздин А.В.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Хлоралюминатные ионные жидкости (ИЖ) вида 1,3-диалкилимидазолия являются наиболее подходящими электролитами для алюминий-ионного аккумулятора за счет высокой термической и электрохимической стабильности, а также меньшей токсичности по сравнению с другими органическими электролитами. В качестве исследуемого электролита в настоящей работе была выбрана хлоралюминатная ИЖ 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид ($\text{AlCl}_3 / \text{BMImCl}$). Целью работы является измерение удельной электропроводности ИЖ $\text{AlCl}_3 / \text{BMImCl}$ в широком диапазоне концентраций хлорида алюминия (при молярных отношениях $\text{AlCl}_3 / \text{BMImCl}$ от 0,8 до 2) при температурах от 30 до 100 °С.

Измерения электропроводности ИЖ проводили в атмосфере аргона ($< 0,1$ ppm H_2O и O_2) в двухперчаточном боксе MBraun-Unilab. Удельная электропроводность исследуемых ИЖ была измерена капиллярным методом в U-образной двухэлектродной ячейке, изготовленной из кварца, с помощью потенциостата-гальваностата Autolab 302N методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот от 1 Гц до 1 МГц в потенциостатическом режиме с амплитудой сигнала 200 мВ. С помощью печи сопротивления производили нагрев U-образной ячейки с ИЖ до заданной температуры. На рисунке представлены изотермы удельной электропроводности для ИЖ с молярными отношениями $\text{AlCl}_3 / [\text{EMIm}]\text{Cl}$ от 0,8 до 2 с при температурах 30, 50, 70, 100 °С. ИЖ $\text{AlCl}_3 / \text{BMImCl}$ с молярным отношением 1 / 1 показала наибольшие значения удельной электропроводности во всем концентрационном и температурном диапазонах.



Изотермы удельной электропроводности ИЖ при разных молярных концентрациях трихлорида алюминия

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90032.

MAGNETIC FeNi-BASED MULTILAYERS FOR HIGH FREQUENCY ELECTRONIC APPLICATIONS

*Toricaguena Gorriño J.⁽¹⁾, Gonzalez J.M.⁽¹⁾, Lepalovskij V.N.⁽²⁾,
Kurlyandskaya G.V.^(1,2)*

⁽¹⁾ Universidad del País Vasco UPV/EHU

48080 Bilbao, Spain

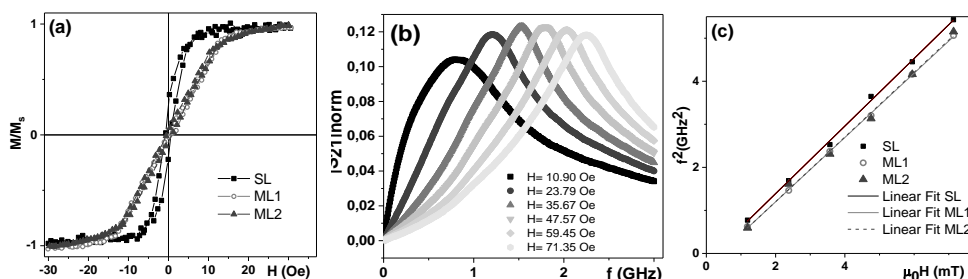
⁽²⁾ Ural Federal University

620002, Ekaterinburg, Mira st., 19

Thin magnetic multilayer films are very important for magnetic sensor applications. In this work, thin Fe₂₃Ni₇₇ permalloy films and multilayered structures were deposited by rf-sputtering using metallic masks in order to form a rectangular magnetic strip (length=1 cm and width=1 mm) element. An external magnetic field of 100 Oe was applied along the short side of the element with the aim to create uniaxial in-plane magnetic anisotropy. The structure of the films was studied by X-ray diffraction techniques and magnetic characterization was done by the vibrating sample magnetometry. The structure and magnetic parameters (coercivity (H_c) and the magnetic anisotropy field (H_a)) are given in table. The ferromagnetic resonance (FMR) was measured in the “microstrip” line (fig 1.b) for the frequency range 0.2-3.0 GHz. FMR frequency as a function of the applied field was determined from the measurement of the transmission coefficient (S₂₁) using a network analyzer. In all cases under consideration, the sharp resonances were observed indicating the high quality of obtained films. Figure 1c shows experimental data and linear fit (using Kittel’s equation for a planar geometry with both the dc and rf-fields lying in the same plane). Finally, for ML1, multi-layered structure with lowest coercivity, the best linear response was obtained.

Selected parameters of FeNi-based flat sensitive elements.

Element	Structure (thickness of the layers is given in nm)	H _c (Oe)	H _a (Oe)
SL	Cu(3) FeNi (100)	3.3	9
ML1	[Cu(3) FeNi (100)] ₅ Cu (500) [Cu(3) FeNi (100)] ₅	1.3	15
ML2	[Cu(3) FeNi (50)] ₁₀ Cu (500) [Cu(3) FeNi (50)] ₁₀	1.2	17



Hysteresis loops for elements measured along their long sides (a). S₂₁ parameters measured for ML1 element in different magnetic fields H (b). The applied field dependence of f² (f - FMR frequency), the linear fit done using Kittel’s equation (c).

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СЕРНОКИСЛОГО РАСТВОРА ПРИ СОРБЦИОННОМ ИЗВЛЕЧЕНИИ ГАЛЛИЯ

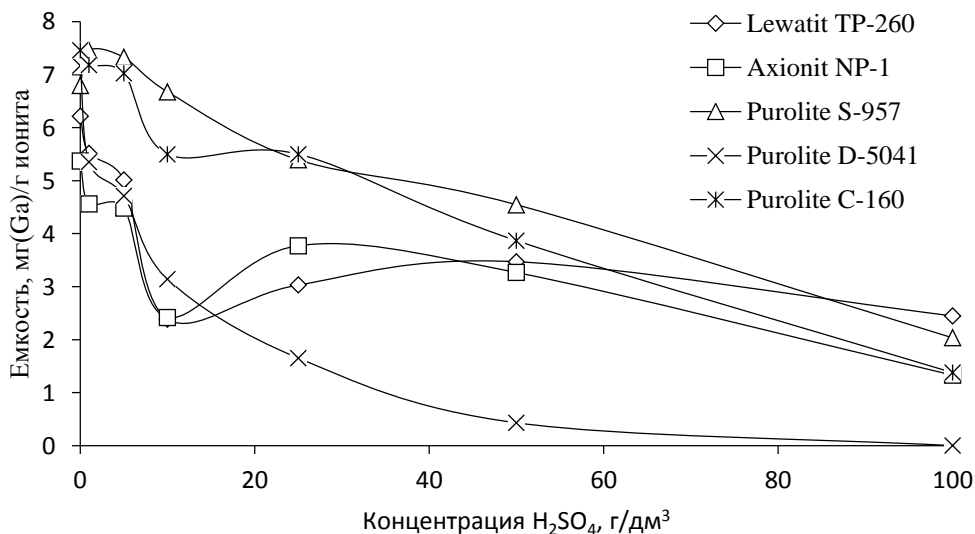
Абакумова Е.В., Свирский И.А., Титова С.М.

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

Галлий является редким рассеянным элементом, то есть не имеет своих крупных месторождений. Металл добывают попутно при переработке руд и минералов, содержащих алюминий, цинк, германий.

Существуют различные способы добычи галлия, в частности гидрометаллургические. В сорбционной технологии одним из важных параметров является поддержание кислотности на уровне, обеспечивающем оптимальное извлечение компонента из раствора, следовательно, необходимо подобрать иониты, подходящие под данные условия.

В данной работе было исследовано сорбционное извлечение галлия при увеличении концентрации серной кислоты (см. рисунок) для ионитов: Purolite S-957, Axionit NP-1, Purolite C-160, Lewatit TP-260 и Purolite D-5041. Эксперимент проводили в статическом режиме. Соотношение фаз Т:Ж составило 1:500 по массе. Время контакта фаз 24 часа.



Сорбируемость Ga в зависимости от концентрации серной кислоты

Наибольшей емкостью в пределах концентрации серной кислоты до 30 г/дм³ обладают иониты марки Purolite S-957 и Purolite C-160.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА ОСАЖДЕНИЯ РОДИЯ

Аринова А.Б., Дмитриенко В.П.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30

Гидроэлектрометаллургические процессы получения цветных и благородных металлов характеризуется спецификой получаемого сырья, спецификой электрохимической технологии и особенностями оборудования для их осуществления. Предложена конструкция мембранного электролизера для электрохимического осаждения родия. В электролизере устанавливается рассчитанное количество катодов и анодов, размещенных в анодных коробках, на которых установлены катионообменные мембраны. Мембрана не позволяет анионам $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и Cl^- переходить в анодное пространство и окисляться на аноде с выделением хлора. Устранение выделения хлора улучшает условия труда, уменьшает затраты на обезвреживание технологических газов, уменьшает коррозионное разрушение основного и вспомогательного оборудования.

Разработана методика расчета для осаждения родия в мембранном электролизёре по заданным начальным параметрам. Методика позволяет определить конструктивные и технологические параметры электролизера.

Приведен пример расчета материального баланса, электротехнического и аппаратурных расчетов. Предложена технологическая схема процесса мембранного электролиза. Показано преимущество разделения общего электродного пространства на анодное и катодное для осаждения родия. Католит – продуктивный родийсодержащий раствор с содержанием HCl – 150-180 г/л. Анолит – 0,5% серная кислота.

Данный тип электролизера может быть использован не только в производстве родия, но и других металлов, в частности, осаждения золота из тиомочевинных и роданистых золотосодержащих растворов.

Электролиз родия осуществляется при i_k от 25 до 250 A/m^2 . С повышением температуры раствора скорость электролиза растет, но так как термическая стойкость ионообменных мембран невысокая, то температура электролита не должна превышать 60 °C.

Полученное в результате численного эксперимента значение концентрации родия (1,06 моль/л) удовлетворяет условию предельно допустимой концентрации, поэтому были приняты следующие режимно-технологические параметры электролизёра:

$Q_p = 100$ л/ч – производительность электролизера по родию; $\delta = 0,055$ м – ширина анодной камеры; $v_{\text{ан}} = 11,0$ л/ч – скорость подачи анолита; $v_{\text{кат}} = 100$ л/ч – скорость подачи католита; $N_{\text{сб}} = 3-4$ – количество электродных сборок в электролизёре.

НОВЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ НА НЕЙТРАЛЬНОМ ВОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Лепешкин И.О., Бережная А.Г.

Южный федеральный университет

344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, д. 105

Важным направлением электрохимической энергетики является создание и усовершенствование перезаряжаемых устройств с высокими мощностными и энергетическими характеристиками. Данные параметры зависят от целого ряда факторов, к числу которых относится и электродный материал. Известно, что композитные электроды увеличивают емкостные характеристики и продлевают срок службы устройства.

Цель данной работы – провести сопоставление комбинированных электродных материалов, содержащих активированный уголь (АУ) Norit А и полученные наночастицы CuI , $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{KCu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (массовая доля 5-30 мас.%). Проведено исследование микроструктуры, элементного состава солей и выполнены необходимые электрохимические измерения. Установлено, что введение в АУ синтезированных солей и их смесей, полученных соосаждением и механическим смешением, изменяет вид вольфардных и заряд-разрядных кривых, а также электрохимические параметры электродов, см. таблицу.

Зависимость удельной ёмкости композитных электродов от скорости сканирования потенциала

Состав электрода	Значение удельной зарядной емкости $C_{уд}$, Ф/г, при скорости сканирования потенциала v , мВ/с				
	2	5	25	50	100
АУ Norit А	80	80	75	60	57
АУ Norit А и CuI	61	68	57	51	37
АУ Norit А и $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	116	107	101	92	62
АУ Norit А и $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	74	66	61	63	44
АУ Norit А и CuI с $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	94	96	90	78	62
АУ Norit А и CuI с $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	70	70	72	67	57
АУ Norit А и CuI с $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1:1)	73	61	59	59	48
АУ Norit А и $\text{KCu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	100	94	86	82	67

Увеличение емкостных характеристик по сравнению с чистым АУ Norit А реализуется при введении в электродный материал чистых двойных солей – гексацианоферрата (II) и гексацианоферрата (III) меди и калия, а также смеси иодида меди с $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, полученной соосаждением. Таким образом, композитные электроды, содержащие гексацианоферраты меди и калия повышают емкостные характеристики устройств и перспективны для электрохимических устройств.

СИНТЕЗ И ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ $BaLaIn_{1-x}Sc_xO_4$ *Бородулина Е.Н., Галишева А.О., Тарасова Н.А., Анимица И.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Одной из главных проблем 21 века является изменение климата и загрязнение воздуха из-за высокого потребления ископаемого топлива. Огромное количество продуктов сгорания углеводородов, включая CO_2 , попадающих в окружающую среду каждый день, приводит к обострению таких глобальных проблем, как парниковый эффект и истощение озонового слоя. Кроме того, токсичность продуктов сгорания оказывает прямое и сильное влияние на распространенность неинфекционных заболеваний. В то же время, истощение основных ископаемых источников энергии на Земле ожидается в ближайшем будущем, поэтому необходим переход на использование источников чистой энергии. Соответственно, разработка высокоэффективных альтернативных источников энергии является актуальной задачей. Одним из возможных путей достижения этой цели является развитие водородных энергетических систем. Такие системы включают различные электрохимические устройства, в том числе, протон-проводящие топливные элементы.

Протон-проводящие электролиты на основе сложных оксидов способны демонстрировать высокую протонную проводимость в диапазоне температур 300 – 700 °С благодаря высоким значениям как концентрации протонов, так и их подвижности. Как представитель нового класса протонных проводников недавно была описана фаза $BaLaInO_4$ со структурой Раддлесдена-Поппера. В таких системах степень гидратации может достигать значительных значений и определяется размером солевого блока, а не только концентрацией кислородных вакансий. Однако фундаментальные закономерности переноса протонов для этих систем еще не установлены.

В настоящей работе мы продолжили изучение влияния допирования на процессы гидратации соединения $BaLaInO_4$. Методом твердофазного синтеза получены новые сложные оксиды $BaLaIn_{1-x}Sc_xO_4$, исследованы их структура и процессы гидратации.

**МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ АЛЮМООКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ***Васильева Э.А., Ахмедьянова Р.А., Мухамедзянов Р.Р.*Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68

Катализаторы на основе металлов переменной валентности, в частности, марганца, находят применение в процессе окисления углеводородов до оксигенатов и в процессе обезвреживания сточных вод. Применение гетерогенного катализа позволяет увеличить эффективность процессов и скорости окисления углеводородов [1, 2].

Нанесенные на Al_2O_3 (248 м²/г) катализаторы готовили пропиткой носителя по влагопоглощению. Количество взятой соли рассчитывали таким образом, чтобы после высушивания и прокаливания образцов, содержание полученного марганца соответствовало 1,96-8,17% масс. Синтезированные катализаторы были изучены методами ИК-, УФ-спектроскопии и рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа. Адсорбционно-структурные характеристики катализаторов: сорбционный объем (по воде) 60-65%, средний диаметр пор 130-155 Å, удельная поверхность по адсорбции азота 160-275 м²/г.

Лабораторные испытания катализаторов проводили на установке периодического действия со стационарным слоем катализатора, состоящей из блока подготовки кислородно-азотной смеси, термостат, насоса для подачи углеводорода, реактора окисления, блока контроля параметрами процесса. Анализ исходных веществ и реакционной массы окисления осуществляли хроматографическим методом.

В подобранных оптимальных условиях: температура, время реакции, давление, объемная скорость подачи кислородно-азотной смеси в реактор, концентрации катализатора и кислорода максимальная конверсия парафинового углеводорода составила 58,74 %, а содержание целевых кислородсодержащих соединений в реакционной массе 52,59 %.

Данная работа выполнена в рамках Государственного задания «Катализ в нефтепереработке и нефтегазохимии», соглашение № 075-03-2020-056 от 31.12.2019 г.

1. Савельев С.Н., Савельева А.В., Фридланд С.В. Исследование процесса окисления углеводородов кислородом воздуха с использованием гетерогенного катализатора и технологическое решение его регенерации // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19, № 18.

2. Васильева Э.А., Мухамедзянов Р.Р., Ситмуратов Т.С. Каталитическая активность гетерогенных катализаторов на основе оксида марганца в процессе окисления этилбензола // 71-я Всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. Ярославль, 2018. С. 249–252.

ОСАЖДЕНИЕ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВА $KCl-K_2SiF_6$ *Гевел Т.А., Жук С.И., Устинова Ю.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью данной работы является получение кремния высокой чистоты определённой морфологии в расплаве $KCl-K_2SiF_6$.

Эксперименты проводили в герметичной кварцевой ячейке в атмосфере высокочистого аргона. Волокна кремния осаждали в гальваностатическом режиме из расплава хлорида калия (90 мас.%) с добавлением гексафторосиликата калия (10 мас.%) при температуре 780 °С. Катодом служила вольфрамовая проволока диаметром 3мм. В качестве анода использовали монокристаллический кремний n-типа, закреплённый на вольфрамовом токоподводе. В качестве контейнера для электролита использовали стеклоглеродный стакан. Площадь катодной поверхности составила 3,8 см², плотность тока 30 мА/см². Электролиз проводили в течение 6 часов.

После извлечения катода с осадком из ячейки было обнаружено следующее:

- внешний слой осадка представлен волокнами кремния со светло-коричневой окраской (см. рисунок). Такая окраска характерна для волокон кремния;

- при снятии осадка с катода под слоем волокон кремния находились дендриты кремния.

Таким образом в исследуемых условиях волокна кремния формируются на поверхности кремниевых дендритов.



Катодный осадок на вольфрамовой подложке

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 (номер темы 0836-2020-0037).

**ВЛИЯНИЕ АКЦЕПТОРНОГО И ДОНОРНОГО ДОПИРОВАНИЯ
НА ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ В НОВЫХ ПРОТОННЫХ
ПРОВОДНИКАХ НА ОСНОВЕ BaLaInO₄**

Галишева А.О., Дмитриева А.А., Тарасова Н.А., Анимица И.Е.

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

На сегодняшний день активно изучаются материалы, способные к транспорту протонов в области средних температур (300 – 700 °С), поскольку они могут быть использованы в качестве электролита твердооксидных топливных элементов. Большинство из известных протонных проводников обладают структурой перовскита или производной от нее. Возможность переноса протона в таких соединениях обусловлена присутствием в их структуре вакансий кислорода. Однако, концентрация протонов определяется концентрацией вакансий и не превышает 10 – 15 мольных % на формульную единицу перовскита ABO₃. Соответственно, поиск и исследование соединений, способных к поглощению бóльших концентраций протонов, является актуальной задачей.

В последние годы появились работы, описывающие соединения AA'BO₄ (BaLaInO₄) с блочно-слоевой структурой Раддлслена-Поппера как протонные проводники. Структура BaLaInO₄ может быть описана чередованием оксидных [Ba,LaO] и перовскитных [Ba_{3/4}La_{1/4}InO₃] слоев. Показано, что данное соединение способно к диссоциативному поглощению паров воды из газовой фазы при гидратации (0.62 моль воды на формульную единицу вещества) в отсутствие в структуре вакансий кислорода вследствие встраивания гидроксо-групп в оксидные слои [Ba,La–O]. Данный процесс сопровождается повышением координационного числа части атомов Ba/La с 9 до 12. Также было показано, что повышение значений протонной проводимости (вплоть до ~ 1.5 порядка величины) может быть достигнуто при допировании катионной подрешетки La³⁺ ионами Ba²⁺, и катионной подрешетки In³⁺ ионами Ti⁴⁺. Было показано, что способность к гидратации для таких соединений (со структурой Раддлслена-Поппера), зависит от размера оксидного слоя [Ba,LaO], однако фундаментальные закономерности протонного транспорта, в том числе, особенности влияния механизма допирования (донорного, акцепторного) допирования процессы гидратации и состояние кислородо-водородных групп в BaLaInO₄, не выяснены. В настоящей работе выполнены термогравиметрические и спектроскопические исследования твердых растворов BaLa_{1-x}Ba_xInO_{4-0.5x} (0 ≤ x ≤ 0.15) и BaLaIn_{1-x}Ti_xO_{4+0.5x} (0 ≤ x ≤ 0.15), установлено влияние механизма допирования и концентрации допанта на состояние оседлых форм и концентрацию протонов в структуре гидратированных сложных оксидов с блочно-слоевой структурой Раддлслена-Поппера.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-24.2019.3).

СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА $\text{Ba}_2\text{InNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ *Жукова З.А., Матвеев Е.С., Кочетова Н.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложный оксид со структурой перовскита состава $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ проявляет высокотемпературную протонную проводимость за счет наличия небольшого количества кислородных дефектов, обусловленных собственным разупорядочением. Значения электропроводности невысоки, однако данная фаза обладает значительной химической стабильностью к углекислому газу и парам воды. [1] Особый интерес представляет допирование данного сложного оксида акцепторным допантом, что может значительно повысить электропроводность при сохранении химической стабильности.

Целью работы было получение и аттестация твердых растворов на основе ниобата-индата бария $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ при замещении части позиций ионов ниобия на ионы титана.

Образцы состава $\text{Ba}_2\text{InNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ при $x=0,1-0,5$ были синтезированы по твердофазной технологии четырехстадийным отжигом в интервале температур 900–1300 °С из исходной стехиометрической смеси веществ BaCO_3 , In_2O_3 , Nb_2O_5 и TiO_2 (ос.ч).

Аттестация фазового состава образцов проводилась методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в $\text{CuK}\alpha$ – излучении в диапазоне углов $2\Theta=10-80^\circ$. Анализ показал, что образцы не являются однофазными, содержат две фазы с кубической структурой типа перовскита, одна из которых соответствует фазе ниобата-индата бария $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, а вторая – титаната-индата бария $\text{Ba}_2\text{InTiO}_{5.5}$.

Морфология поверхности была исследована методом сканирующей электронной микроскопии на JEOL JSM-6390LA (JEOL, Япония). Данные показали неоднородность образца, наличие зерен различной морфологии, очевидно, принадлежащих различным фазам.

Анализ состава синтезированных образцов показал, что замещения Nb^{5+} на Ti^{4+} в структуре $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ не происходит, т.е. область гомогенности отсутствует, в ходе синтеза образуются гетерогенные образцы в квазибинарной системе $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6 - \text{Ba}_2\text{InTiO}_{5.5}$.

Была проведена первичная аттестация электрических свойств гетерогенных образцов в атмосферах с различным содержанием паров воды в интервале температур 300–900 °С с использованием метода импедансной спектроскопии (Z-1000P, Elins, Россия).

1. Кочетова Н.А., Алябышева И.В., Матвеев Е.С., Анимица И.Е. Протонный транспорт в перовскитах Ba_2InMO_6 ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) // Электрохимия. 2017. Т. 53, № 6. С. 739–745.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИЛИЦЕН-ГРАФИТОВОГО АНОДА, ПОДВЕРГНУТОГО НЕЙТРОННОМУ ТРАНСМУТАЦИОННОМУ ЛЕГИРОВАНИЮ

Галашев А.Е.^(1,2), Иваничкина К.А.^(1,2)

⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

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

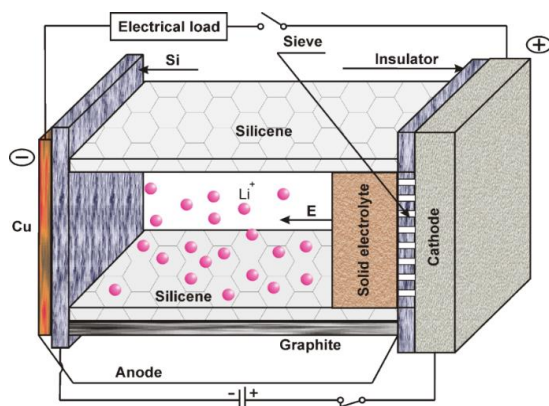
Силицен - двумерная аллотропная модификация кремния, имеющая подобно графену, гексагональную ячеистую структуру. В отличие от объемного кремния, двумерный силицен не деградирует в процессе циклов литизации/делитизации.

Нами была предложена конструкция анода ЛИА, выполненного из силицен-графитового композита, подвергнутого нейтронному-трансмутационному легированию (НТЛ). Реакция, с последующим формированием донорной примеси (фосфора) в силиценовом образце выглядит как



Вместе с тем, при нейтронном облучении в графитовой подложке по аналогичному механизму образуется легирующая добавка – азот.

В данной работе методом классической молекулярной динамики (МД) были исследованы процессы интеркаляции /деинтеркаляции лития в силиценовом канале, находящемся на графитовой подложке, при условии, что предварительно композит был подвергнут НТЛ. Конструкция рассматриваемой нами электрохимической ячейки схематично представлена на рисунке.



Схематичное представление ЛИА с анодом на основе силицена

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16 – 13 – 00061).

**ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В НОВОМ СЛОЖНОМ ОКСИДЕ
BaLaIn_{0,5}Y_{0,5}O₄ СО СТРУКТУРОЙ РАДДЛЕСДЕНА – ПОППЕРА***Иванова А.А., Галишева А.О., Тарасова Н.А., Анимица И.Е.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Развитие экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики предполагает создание различных электрохимических устройств, в том числе, топливных элементов, для работы которых необходимыми являются новые материалы, характеризующиеся комплексом функциональных свойств. Сложные оксиды, обладающие высокими значениями ионной (O^{2-} , H^+) проводимости, могут быть использованы в качестве материала электролита твердооксидных топливных элементов ТОТЭ. При этом использование протонпроводящих сложных оксидов имеет ряд преимуществ, таких как понижение рабочих температур (до 300 – 500 °С) и увеличение эффективности ТОТЭ.

Большинство известных протонных проводников – это сложные оксиды со структурой перовскита ABO_3 или производной от нее. Возможность возникновения протонных дефектов в этих соединениях обусловлена наличием в их структуре вакансий кислорода, которые могут быть заданы введением акцепторного допанта.

Соединения с блочно-слоевой структурой, в том числе, со структурой Раддлесдена-Поппера, являются перспективными с точки зрения возможности реализации в них протонной проводимости. Наличие в структуре таких соединений ($AA'BO_4$) солевых блоков $[A,A'-O]$, разделяющих октаэдры $[BO_6]$ перовскитных слоев $[A_{3/4}A'_{1/4}B'O_4]$, предполагает возможность поглощения из газовой фазы больших количеств воды при гидратации.

До недавнего времени, в аспекте ионного переноса соединения со структурой Раддлесдена-Поппера с изучались только как кислородно-ионные проводники. Однако, в течение последних лет была показана возможность протонного переноса в таких соединениях, в том числе, в составах на основе $BaLaInO_4$. Было установлено, что при температурах ниже 500 °С в атмосфере с повышенным содержанием паров воды фазы на основе $BaLaInO_4$ демонстрируют 100% протонный перенос, а допирование катионных подрешеток La и In приводит к росту значений электропроводности на ~ 1.5 порядка величины. Однако фундаментальные закономерности переноса протонов, в том числе, влияние природы допанта на количество поглощаемой воды и состояние кислородо-водородных для этих систем на настоящий момент еще не установлены.

В настоящей работе изучена возможность проведения изовалениного допирования фазы $BaLaInO_4$ в подрешетке In на атомы Y, а также влияние допирования на процессы гидратации и величину протонной проводимости.

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЬ-ХРОМО-МОЛИБДЕНОВЫХ СПЛАВОВ В РАСПЛАВЕ KCl-LiCl, СОДЕРЖАЩЕМ ТРИХЛОРИДЫ ИМИТАТОРОВ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ

Карфидов Э.А.^(1,2), Никитина Е.В.^(1,2)

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

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

При переработке отработавшего ядерного топлива реактора на быстрых нейтронах (ОЯТ РБН) используется расплав LiCl-KCl (0.49:0.51) в инертной атмосфере. Все металлические материалы в данном солевом расплаве крайне подвержены коррозии, к тому же в процессе переработки ОЯТ как жидкая (расплав), так и газовая фаза насыщаются продуктами распада, которые могут выступать в качестве дополнительных окислителей, усиливая агрессивность среды.

Исследовано коррозионное поведение промышленных никель-хромомолибденовых сплавов никеля марки С4 (основа никель, 15% хрома, 14% молибдена) и G35 (основа никель, 33% хрома, 8% молибдена), в солевой эвтектике LiCl-KCl с добавлением 2 % масс. трихлоридов имитаторов продуктов деления (церия и неодима). Коррозионную выдержку проводили при температуре 500 °С на протяжении 24х часов. В качестве газовой среды использовали смесь состава Ar/O₂ (90/10%), непрерывно поступающую в ячейку. Испытания проводили в параллели по 3 образца, для большей достоверности получаемых результатов. При помощи микрорентгеноспектрального метода, гравиметрического и химического анализа были выявлены закономерности и механизм коррозионного процесса.

Скорость коррозии сплавов С4 и G35, г/(см²ч)

Сплав	LiCl-KCl	LiCl-KCl + 2 % мол. CeCl ₃	LiCl-KCl + 2 % мол. NdCl ₃
С4	0.000184	0.000027	0.000009
G35	0.000044	-0.000059	-0.000045

Таким образом, молибден является менее коррозионностойкой легирующей добавкой сплава, чем хром, добавление трихлоридов неодима и церия приводит к снижению скорости коррозии за счет образования на поверхности сплавов структур оксихлоридов РЗМ, приводящих к экранирующему ингибированию поверхности. Механизм коррозионных разрушений никель-хромовых сплавов в высокотемпературном хлоридном электролите – электрохимический.

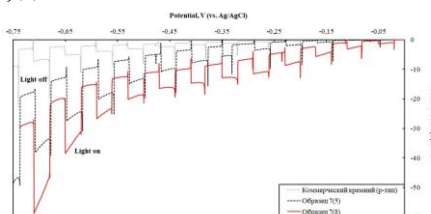
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90082.

**ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЕВЫХ ОСАДКОВ,
ОБРАБОТАННЫХ В ВОЛЬФРАМАТНЫХ РАСПЛАВАХ***Леонова А.М.⁽¹⁾, Леонова Н.М.⁽¹⁾, Косов А.В.^(1,2),**Трофимов А.А.^(1,2), Шмыгалев А.С.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В настоящее время интерес вызывает исследование кремниевых пленок из-за их стабильности, низкой стоимости производства. Тонкопленочные материалы в виду малой толщины обладают меньшими требованиями к чистоте, чем традиционные кремниевые пластины. Наиболее широко применяются в современной электронике, а также устройствах преобразования солнечной энергии. Целью данной работы было определение фототока кремния после его электрохимической обработки в вольфраматном расплаве.

Для обработки использовали расплав, содержащий K_2WO_4 , Na_2WO_4 , WO_3 и SiO_2 . Обработка заключалась в кратковременной подаче (менее 1-й минуты) катодного импульса с перенапряжением от 20 до 200 мВ. Обработку осуществляли в трехэлектродной ячейке с использованием платинового противоиэлектрода и электрода сравнения. В результате на поверхности наблюдаются структуры в виде пирамид, а также незначительное увеличение удельной поверхности с $5,4 \text{ м}^2/\text{г}$ до $6,2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Регистрацию фототока проводили по трехэлектродной схеме в 1M KNO_3 при помощи электрохимической станции ZiveLAB SP2 (см. рисунок). Измерения проводили в режиме потенциостатической развертки потенциала в катодную область со скоростью 10 мВ/с . Источником света служила УФ лампа, электрической мощностью 25 Вт , длина волны 365 нм .



Сравнение фототока на образцах кремния до и после электрохимической обработки

В результате обработки образцов наблюдается значительный рост фототока (разность между током с источником света и без) с 6 мкА/см^2 до 30 мкА/см^2 . При этом происходит, значительный рост фонового тока (при отсутствии света), что свидетельствует о включении загрязнений в исходный кремний.

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 (номер темы 0836-2020-0037).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ

Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С., Мусин Б.М.

Евразийский национальный университет
010008, г. Нур-Султан, ул. Кажымукана, д. 13

Среди промышленных отходов одно из ведущих мест по объему выбросов занимают золы и шлаки от сжигания угля [1], представляющие собой ценное минеральное сырье, которое может использоваться в строительной промышленности, а также как источник металлов и прекурсоров для микроэлектроники. Поэтому целью работы было изучение кинетики процессов гидрохимического выщелачивания золошлаковых отходов ($m = 20$ г, крупность $-0,5 \div +0,25$ мм, $S_{уд} = 12,14$ м²/г) с использованием растворов $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ (0,1 М) и смеси аскорбиновой кислоты ($C_6H_8O_6$ 0,1 М) с $(NH_4)_2C_2O_4$ (0,2 М), при 294-338 К (см. таблицу).

Кинетические характеристики процессов выщелачивания
ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ

Система	Параметр	294 К	318 К	328 К	338 К
$MnS-N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	$\Delta H^\#, \text{ кДж/моль}$	31,49	31,09	30,92	30,76
$Fe_2O_3 - (NH_4)_2C_2O_4 - C_6H_8O_6$		7,92	7,59	7,42	7,26
$MnS-N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	$\Delta S^\#, \text{ Дж/ (моль} \cdot \text{К)}$	-48,96	-49,04	-49,07	-49,10
$Fe_2O_3 - (NH_4)_2C_2O_4 - C_6H_8O_6$		-125,83	-125,90	-125,93	-125,96
$MnS-N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	$\Delta G^\#, \text{ кДж/моль}$	45,88	46,68	47,02	47,35
$Fe_2O_3 - (NH_4)_2C_2O_4 - C_6H_8O_6$		45,42	47,63	48,73	49,83

Высокие положительные значения $\Delta H^\#$ указывают на идентичность структур активированного комплекса и продуктов реакции [2]. Уменьшение $\Delta S^\#$ позволяет судить о том, что активированный комплекс имеет большую степень порядка по сравнению с исходными частицами, при этом уменьшается степень свободы систем (циклическое и линейное переходное состояние для $Fe_2O_3 - (NH_4)_2C_2O_4 - C_6H_8O_6$ и $MnS-N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ соответственно), которое приводит к увеличению $\Delta G^\#$ [2]. Приведенные выше особенности строения переходного состояния свидетельствуют о кинетическом контроле выщелачивания [3]. Поэтому, оптимальными условиями проведения выщелачивания марганец - и железосодержащих минералов являются 338 К и продолжительность процесса 6 часов.

1. Зверева Э.Р., Плотникова В.П., Бурганова Ф.И., Зверев Л.О. // Вестник КГЭУ. 2019. № 2 (42). С. 15–26.

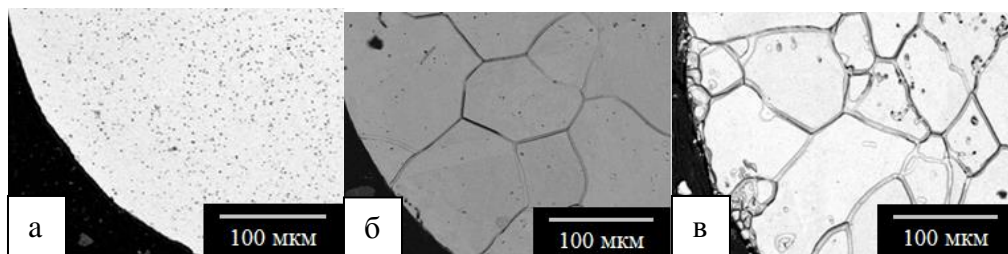
2. Оспанов Х.К. Физико-химические основы избирательного растворения минералов. М. : Недра, 1993. 245 с.

3. Хоффман Р.В. Механизмы химических реакций. М. : Химия, 1979. 304 с.

**КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ НИКЕЛЯ
НАД РАСПЛАВОМ ФТОРИДОВ ЛИТИЯ, НАТРИЯ, КАЛИЯ***Мушников П.Н.^(1,2), Карфидов Э.А.^(1,2), Никитина Е.В.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Успешное использование расплавленных фторидов щелочных металлов требует создания таких реакторных материалов, которые обладают высокой коррозионной стойкостью в расплавах с характерными для ЖСР-С составами. Коррозия является одной из важнейших нерешенных проблем, при этом также чрезвычайно важны конструкционные характеристики используемых материалов, которые, помимо прочности, также должны легко обрабатываться и подвергаться сварке для получения изделий достаточно сложной конфигурации и быть устойчивыми в широком температурном диапазоне и при радиационном воздействии.

Исследовано коррозионное поведение металлического никеля, выдержанного в газовой атмосфере над эвтектическим солевым расплавом KF-LiF-NaF. Взаимодействие металлического никеля с солевой и газовой фазой изучалось в боксе (1 р.р.т.кислорода, 2 р.р.т.воды). Коррозионную выдержку проводили при температуре 600 °С на протяжении 6 часов. Расплав фторидов щелочных металлов предварительно очищали электролизом, используя графитовые стрежни в качестве электродов, в токе кислорода. После коррозионной выдержки готовили шлифы и травили полученную поверхность 50% раствором азотной кислоты.



Образец никеля:

а) исходная, б) выдержанный при 550 °С, в) выдержанный при 650 °С
Морфология исследуемых образцов в поперечном сечении

Образование паров фтороводорода в сочетании с перекристаллизацией никеля при высоких температурах приводит к катастрофическому межкристаллитному растрескиванию материала (см. рисунок).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-21-00022.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА В КРИОЛИТ-ГЛИНОЗЕМНОМ РАСПЛАВЕ

Павленко О.Б.^(1,2), Николаев А.Ю.^(1,2), Суздальцев А.В.^(1,2), Зайков Ю.П.^(1,2)

⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

В настоящей работе при помощи вольтамперометрии и новой конструкции электрохимического датчика, состоящего из рабочего углеродного электрода, экранированного нитридом бора и сплавообразующего с алюминием противоэлектрода, исследовано растворение глинозема в криолит-глиноземном расплаве лабораторного электролизера. На рис. 1 приведена эмпирическая зависимость тока пика вольтамперных показаний датчика от содержания глинозема в расплаве, а на рис. 2 – зависимость тока пика от времени растворения очередной навески глинозема в расплаве. Последнюю использовали для оценки скорости растворения глинозема.

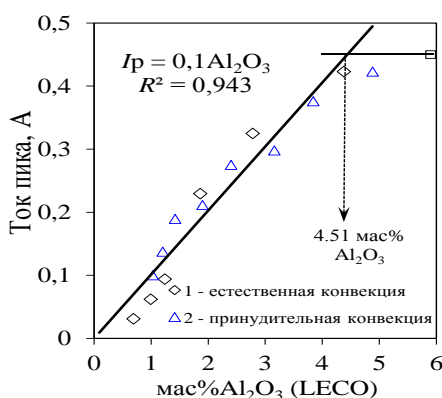


Рис. 1. Зависимость тока пика от содержания глинозема в расплаве NaF-AlF₃-CaF₂ ([NaF]/[AlF₃] = 2.1 мол/мол) при 995°C

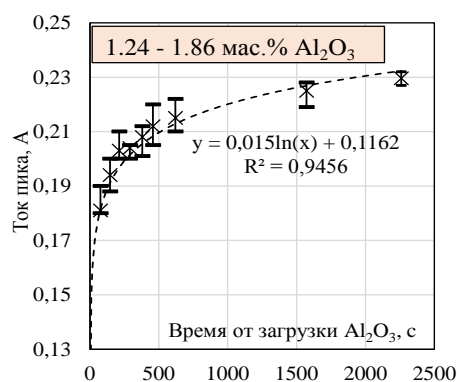


Рис. 2. Изменение пикового значения отклика анодного тока при изменении содержания глинозема в расплаве NaF-AlF₃-CaF₂ при 995°C

Показано, что в расплаве NaF-AlF₃-(5 мас.%)CaF₂ с мольным отношением [NaF]/[AlF₃] = 2.1 мол/мол при 995 °C и содержании глинозема (Al₂O₃) от 0.69 до 4.51 мас.% скорость растворения глинозема достигает 0.62 ммоль/с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № ЭБ 05.604.21.0239, IN RFMEFI60419X0239).

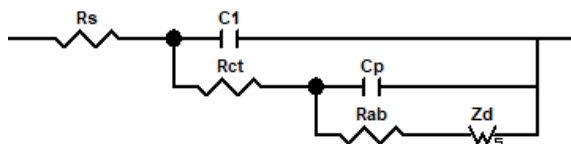
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Потураев П.С., Миронова А.А., Медведева Н.А.

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

Благодаря своим физическим характеристикам, а также, способности сорбировать значительное количество водорода, как на поверхности, так и в объеме, сплавы на основе магния имеют большой научный интерес.

Объектом исследования является сплав AZ31 (96% Mg, 3% Al, 1% Zn), подверженный деформации методом равноканального углового прессования (РКУП) при температуре 200 °С. Исследование электрохимических характеристик сплава базируется на методе импедансной спектроскопии. Для этого были зарегистрированы спектры импеданса при различных значениях потенциалов, установленных при анализе катодных поляризационных кривых. Все электрохимические исследования проводились в условиях естественной аэрации в 1М КОН при 298 К, относительно хлорид-серебряного электрода сравнения ($E=0,222$ В). Обработка спектров осуществлялась по методу эквивалентных электрических схем (ЭЭС) (см. рисунок).



Эквивалентная электрохимическая схема

Представленная ЭЭС включает в себя следующие элементы: C_1 и R_{ct} – емкость и сопротивление стадии разряда, C_p и R_{ab} – емкость и сопротивление адсорбции, W_s – элемент Варбурга, описывающий диффузионные процессы и включающий диффузионное сопротивление (Z_d-R), характеристику диффузионного времени (Z_d-T) и параметр однородности диффузионной системы (Z_d-P). Данная схема используется для исследования механизмов РВВ на различных электродных материалах, сопровождающихся диффузией и абсорбцией водорода. И с учетом того факта, что анализируемый сплав AZ31 способен удерживать в своем объеме водород, введение элемента Варбурга и сопротивления абсорбции должны достаточно точно и полно описывать происходящие электрохимические процессы с диффузией выделившегося водорода в материал электрода.

**ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III)
НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОЛЬВЕНТНОЙ ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ
НЕФТЯНОГО ОСТАТКА СУБКРИТИЧЕСКИМ ПЕНТАНОМ**

Припахайло А.В., Магомедов Р.Н., Марютина Т.А.

Институт геохимии и аналитической химии РАН

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19

На сегодняшний день использование уникальных свойств растворителей в сверхкритическом состоянии на стадиях экстракции и регенерации растворителя при реализации процессов сольвентной деасфальтизации (СДА) тяжелого нефтяного сырья (ТНС) позволяет существенно увеличить скорость экстракции и разделения образующихся фаз, добиться высокой энергоэффективности и снизить капитальные и операционные затраты относительно традиционных процессов СДА. Несмотря на это, использование относительно высокомолекулярных и менее селективных растворителей, таких как *n*-пентан, наиболее привлекательных для получения максимальных количеств деасфальтизата (ДА) и последующей переработки в компоненты моторных топлив, приводит к выделению в ДА не только смол, но и части асфальтенов сырья, что сильно ухудшает его качество. Одним из перспективных способов повышения эффективности процесса сверхкритической СДА ТНС является дополнительное воздействие на нефтяную дисперсную систему (НДС) путем внесения в систему высокодисперсных сорбционных материалов. Добавление небольших количеств частиц, в особенности наноразмерных, обладающих развитой поверхностью и высокой сорбционной активностью по отношению к "связыванию" асфальтенов и свободных металлоорганических соединений, в систему ТНС-растворитель может позволить увеличить степень удаления асфальтенов и металлов и улучшить качество ДА. В настоящем докладе представлены результаты по изучению влияния наночастиц оксида железа на эффективность удаления асфальтенов в процессе пентановой деасфальтизации остатка атмосферной перегонки тяжелой нефти, проводимой в субкритической области для растворителя. Показано влияние различных способов ввода частиц оксида железа в систему ТНС-растворитель. Установлено, что по сравнению с порошком коммерческих наночастиц магнетита частицы Fe_2O_3 , формируемые *in situ* в составе нефтяного остатка из водного раствора прекурсора в результате термообработки обратной эмульсии, обеспечивают значительное увеличение степени деасфальтизации, снижая содержание асфальтенов в ДА почти в 5 раз. Снижение остаточного содержания асфальтенов в случае использования синтезированных *in situ* частиц позволило снизить содержание ванадия, никеля и коксуюмость ДА на 29 г/т и 1 % мас., соответственно, обеспечивая увеличение эффективности удаления металлов и коксового остатка на 10 % мас.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-06044 мк).

ВЛИЯНИЕ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ СПЛАВА

Пьянков Д.В., Медведева Н.А.

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

В данной работе представлены результаты механических испытаний аморфного $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ сплава до и после электролитического насыщения водородом. Применение данных сплавов связано с их способностью к обратным мартенситным превращениям, которые протекают только у кристаллических сплавов. Одним из способов кристаллизации является введение водорода в аморфный сплав [1].

Механические свойства $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ сплава изучали на исходном образце, после наводороживания в условиях естественной аэрации и газонасыщенной среде (водород). Электролитическое насыщение проводили в гальваностатическом режиме ($i=0.01$ А/см²) в течение 3 часов в 6 М растворе гидроксида калия. Образцы длиной 10 см подвергали растягивающему напряжению до разрушения. Были определены механические характеристики сплава (см. таблицу).

Механические характеристики аморфного $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ сплава

Обработка сплава	δ , %	$\epsilon_{ПУ}$, %	σ_M , [МПа]	σ_B , [МПа]
Исходный	3.12	0.15	80	804
6 М раствор КОН в условиях естественной аэрации	1.25	0.52	44	233
6 М раствор КОН в атмосфере водорода	1.91	1.27	12	195

В исходном состоянии аморфный сплав имеет наибольший предел прочности (σ_B) и максимальное относительное удлинение до разрушения (δ). Нагружение образца сплава выше условного предела текучести (σ_M) приводит к появлению фазовой текучести, характеризующейся псевдоупругой деформацией ($\epsilon_{ПУ}$).

После наводороживания значительно увеличивается $\epsilon_{ПУ}$, что связано с переориентацией мартенситных кристаллов в соответствии с направлением приложенной силы. Уменьшение прочности образцов после наводороживания объясняется кристаллизацией сплава и водородным охрупчиванием. Величина σ_M у образцов после наводороживания в атмосфере водорода соответствует значению σ_M кристаллического $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ сплава ($\sigma_M = 10$ МПа).

Таким образом, наводороживание в атмосфере водорода привело к кристаллизации аморфного сплава, при этом удалось сохранить прочность сплава на высоком уровне.

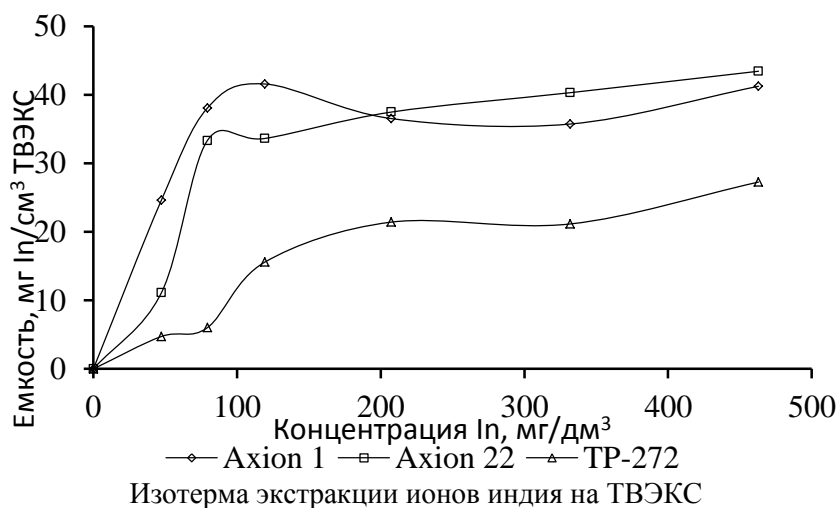
1. Скрябина Н.Е., Fruchart D., Шеин А.Б. и др. Инициированные водородом структурно-фазовые превращения в аморфных и нанокристаллических сплавах системы TiNi-TiCu // Вопросы материаловедения. 2008. № 3 (55). С. 163–168.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ИНДИЯ (III)

Свирский И.А., Скачков А.А., Новиков И.В.

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

Индий относится к рассеянным элементам, по этой причине целесообразно извлекать его из нетрадиционных источников, например, из цинксодержащих растворов. Для более эффективного извлечения таких металлов, которые представляют большой интерес в электронике, необходимо совершенствование существующих технологий. Для эксперимента выбрали три твердых экстрагента: марки Axionit 1, содержащий 50% экстрагента Ди-2-этилгексилфосфорную кислоту, Axionit 22, содержащий 88% Д2ЭГФК 10% ТОФО 2% ТБФ и Lewatit TP-272 с Бис-(2,4,4) триметилпентилфосфиновой кислотой. Экстракцию вели из сернокислого раствора, содержащего In(III) от 0 до 430 мг/дм³. pH раствора 1,2. Навеску твердого экстрагента привели в контакт с исходным раствором. Соотношение фаз Т:Ж = 1:500. Время контакта фаз 168 часов. Количественный анализ проводили методом ICP-MS. Результаты эксперимента приведены на рисунке.



Из результатов данного эксперимента интересно заметить небольшое отличие в емкости ТВЭКСов Axionit 1 и Axionit 22, что можно использовать для дальнейших исследований по подбору растворов реэкстракции.

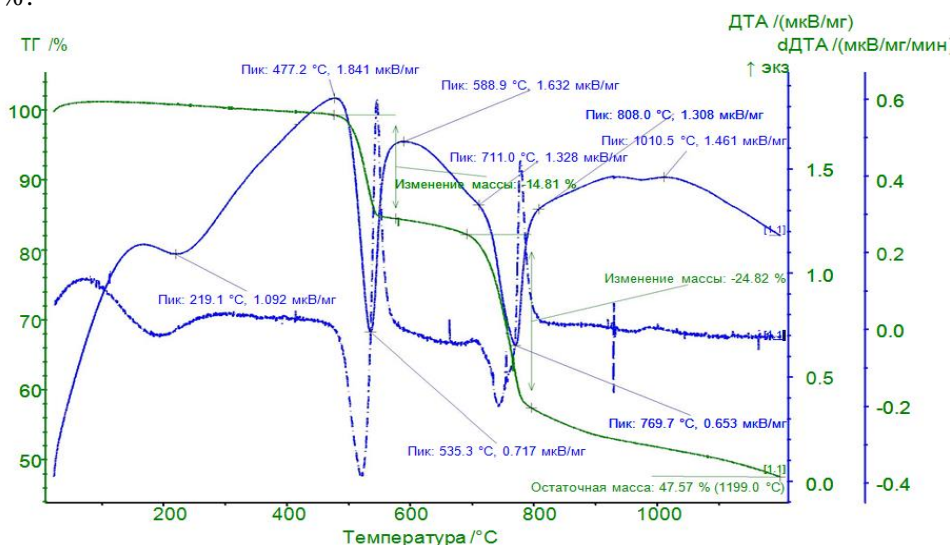
ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ РАЗЛОЖЕНИЮ БОГАТОЙ АЛУНИТОМ ПОРОДЫ ЗАГЛИКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Теймурова Э.А., Гамидов Р.Г., Талыблы И.А., Гасымов В.А., Бадалова Р.Я.

Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана

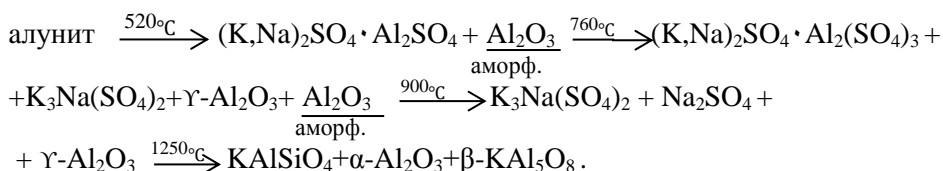
1143, г. Баку, пр. Г. Джавида, д. 113

Крупнейшее месторождение Загликских алунитов Азербайджана является сырьевой базой для развития алюминиевой промышленности. С использованием дифференциального термогравиметрического (рис. 1), рентгенофазового, и растрового электронно-микроскопического методов анализа исследовано термическое разложение богатой алунитом породы этого месторождения. В сырой пробе обнаружено присутствие алунита ($K_{0,72}Na_{0,28}Al_3(SO_4)_2(OH)_6$) при его содержании 88,5%; кварца (SiO_2)-10,6%; ярозита $K_{0,87}(H_3O)_{0,13}Fe_{2,58}(SO_4)(OH)_{4,74}(H_2O)_{1,26} \cdot 2,9\%$.



Дериватограмма нагрева алунитовой породы в потоке воздуха

Схема термического разложения исследуемой алунитовой породы:



ИЗВЛЕЧЕНИЕ СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ АЛУНИТОВОЙ ПОРОДЫ ПРИ ВОДНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ

*Ибрагимов А.И., Теймурова Э.А., Гамидов Р.Г., Агаев А.И., Эфендиева С.Г.,
Аббасова Н.И., Векилова Р.М., Талыблы И.А.*

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

Настоящие исследования посвящены определению оптимальных условий извлечения щелочных металлов из алунитовой породы Загликского месторождения в начале технологического процесса её комплексной переработки, на стадии водного выщелачивания, в связи со сложностью отделения сульфатов щелочных металлов от сульфатов алюминия и железа и связанными с этим большими энергетическими затратами. Лайнер А.И. считал целесообразным извлечение водой сульфатов щелочных металлов из алунитовой породы, а в дальнейшем её перерабатывать для получения полезных продуктов.

Химический состав средней пробы исследуемой сырой алунитовой породы, (масс, %): Al_2O_3 -23,63; SO_3 -27,34; K_2O -5,0; Na_2O -1,88; Fe_2O_3 -4,09; TiO_2 -0,49; SiO_2 -29,86; прочие -0,81; н.п.н.-6,9. Основную массу исследуемой породы составляют кремнезем, представленной кварцем (SiO_2), алуниит ($\text{Na, K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и гематит (Fe_2O_3).

Измельченная до крупности ~200 меш порода подвергалась дегидратирующему обжигу при исследуемой температуре в течение 2-х часов в муфельной печи. Обожженная порода после охлаждения подвергалась водному выщелачиванию при перемешивании и нагреве на магнитной мешалке.

Химический состав средней пробы дегидратированной алунитовой породы (масс, %): Al_2O_3 -24,45; SO_3 -25,08; K_2O -4,93; Na_2O -1,98; Fe_2O_3 -3,93; TiO_2 -0,47; SiO_2 -31,74; прочие -0,62; н.п.н.-6,8.

Наилучшие результаты водного выщелачивания дегидратированной при 620°C алунитовой породы получены при следующих оптимальных условиях: Т:Ж=1:10, температуре $90-100^\circ\text{C}$, продолжительности 60 мин. При этих условиях степени извлечения в раствор K^+ , Na^+ , Al^{3+} и Fe^{3+} составляют: $\text{K}^+ \approx 89,2\%$; $\text{Na}^+ \approx 77,55\%$; $\text{Al}^{3+} \approx 20\%$; $\text{Fe}^{3+} \approx 2\%$.

Кремнезем (SiO_2) при гидрохимической переработке алунитовой породы водой в основном остается в осадке от выщелачивания. Обезжелезивание раствора может осуществляться с использованием одного из современных методов. Из раствора сульфаты могут выделяться в виде алюмокалиевых квасцов и сернокислого глинозема дробной кристаллизацией. Предусматривается дальнейшая переработка шлама с извлечением глинозема и сульфата калия.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕЗИЯ И АЛЮМИНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Титова С.М., Абдрахманова А.К., Яковлева О.В., Скрипченко С.Ю.

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

Высокая химическая активность цезия обуславливает его применение в производстве катализаторов. Переработка отработанных катализаторов - комплексный процесс, позволяющий получать ряд товарных продуктов.

Объектом исследования в данной работе являются отходы переработки цезийсодержащих катализаторов. По данным рентгенофазового анализа, представленные образцы являются алюмоцезиевыми квасцами $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. По данным рентгенофлуоресцентного анализа, содержание элементов в исследуемых образцах составило, мас. %: Cs-33,50; S-18,63; Al-5,14; C-0,36; Na-0,31; Fe-0,053; Rb-0,053; Ti-0,006; Ni-0,007; Ca-0,006; Cl-0,004; Sr-0,003. То есть, исследуемые образцы являются перспективным сырьем для получения цезия. Однако, высокое содержание Al в образцах требует разработки методики предварительного отделения цезия от алюминия.

В данной работе исследована возможность применения для разделения Cs и Al катионообменных смол. Для этого навески сорбентов массой 50 мг, переведенных в рабочую H^+ и NH_4^+ -форму, приводили в контакт при постоянном перемешивании в течение 7 суток с 50 см^3 раствора исследуемых квасцов (рН 2,0) и содержащего $47,82 \text{ мг/дм}^3$ – Cs и $6,85 \text{ мг/дм}^3$ – Al. Остаточную концентрацию элементов в растворе определяли методом ICP-MS, рассчитывали значения статической обменной емкости сорбентов COE (см. таблицу).

Значения COE катионитов (мг/г)

Марка ионита	NH_4^+ -форма		H^+ -форма	
	Cs	Al	Cs	Al
Purolite D5041	14,1	6,1	34,9	6,2
Purolite C-160	41,0	4,6	44,2	5,4
ЕКО-10М	27,4	0,0	26,3	0,0
NP2НФ-19	9,7	6,0	34,1	6,1

Применение ионита Purolite C-160 перспективно для концентрирования Cs из растворов, однако очистки металла от алюминия в данном случае не происходит. Ионит ЕКО-10М обеспечивает разделение Al и Cs, но остаточное содержание цезия в маточниках сорбции высоко: $20,88 \text{ мг/дм}^3$ для ионита в H^+ -форме и $37,68 \text{ мг/дм}^3$ для ионита в NH_4^+ -форме. Таким образом, применение катионита ЕКО-10М возможно для разработки технологии извлечения цезия из квасцово-отходов переработки катализаторов и отделения от алюминия, но для эффективного концентрирования Cs необходимо увеличить фазовое соотношение раствора и сорбента, что является темой для дальнейшего исследования.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ ПЛЕНОК CdS
В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА ЛЕГИРОВАНИЯ CVD-ZnSe***Томилова Т.С., Гаврищук Е.М., Савин Д.В., Балабанов С.С.,**Иконников В.Б., Курашкин С.В.*

Институт химии высокочистых веществ РАН

603951, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49

В последние годы возрос интерес исследователей к получению лазерной генерации в ИК-диапазоне с использованием электрической накачки. В таких структурах в качестве активной среды можно использовать ZnSe, солегированный ионами оптически и электрически активных примесей. Перспективным методом получения подобных структур является метод твердофазного сращивания (ТФС) с последующей высокотемпературной газостатической (НП) обработкой [1]. В качестве источников легирования традиционно используют пленки металлов, полученные физическими методами. Этот подход достаточно сложен в технологическом исполнении. Альтернативой является использование метода спрей пиролиза (СП). Главным его преимуществом являются возможность получения солегированных халькогенидных пленок.

Целью данной работы являлась разработка методики синтеза оптически активных сред на основе ZnSe, легированных из халькогенидных пленок одновременно ионами оптически и электрически активных примесей, путем ТФС с последующей НП - обработкой.

В качестве источника легирующей примеси использовали пленки CdS, легированные ионами Al, Cr и Na, полученные СП - методом на подложках из CVD-ZnSe в температурном диапазоне 550-900 К. Полученные элементы использовали для проведения ТФС - процесса с последующей НП-обработкой. Таким образом, впервые были синтезированы структуры ZnSe – Cr:Na(Al):CdS – ZnSe и исследованы их структурные и оптические свойства. Были получены спектры люминесценции при возбуждении излучением тулиевого лазера на длине волны 1.94 мкм. Кривые люминесценции соответствуют кривой люминесценции ионов Cr⁺². Установлено, что кривые затухания люминесценции могут быть аппроксимированы суммой двух экспоненциальных процессов быстрого и медленного спада с характерными временами затухания 12.5 мкс и 0.7 мкс (7,19 мкс и 0,83 мкс), соответственно. Особенности кинетики затухания люминесценции для данных структур, вероятно, связаны с влиянием примеси электрически активной примеси Na (Al) на оптическую активность двухвалентного хрома. Однако сам факт наличия люминесценции предполагает возможность получения электролюминесценции и генерации излучения при использовании электрической накачки.

1. Avetisov R.I., Balabanov S.S., Firsov K.N. et al. // Journal of Crystal Growth. 2018. V. 491. P. 36–41.

Работа выполнена по теме Госзадания № 0095-2019-0004.

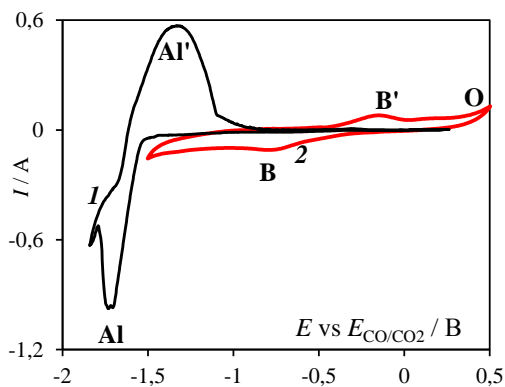
ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЕ В И АL ИЗ РАСПЛАВОВ KF-ALF₃-В₂O₃Филатов А.А.^(1,2), Суздальцев А.В.⁽²⁾, Зайков Ю.П.^(1,2)⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Методом вольтамперометрии изучена кинетика электровыделения алюминия и бора из расплава KF-AlF₃ с добавками Al₂O₃ и В₂O₃ на углеводе.



Вольтамперограммы на углеводе при скорости развертки потенциала 0.1 В/с в расплаве KF-AlF₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.3 мол/мол) при 715 °С с добавками:

1 – 5 мас.% Al₂O₃; 2 – 5 мас.% В₂O₃

На рисунке приведены вольтамперограммы, характеризующие кинетику электровыделения бора на углеводе из расплавов KF-AlF₃ с добавками Al₂O₃ и В₂O₃ при 715 °С. По предварительным экспериментальным результатам и на основании термодинамической оценки можно предположить, что появление соединений бора в расплаве приводит к появлению на вольтамперной зависимости дополнительного пика **В** электровыделения бора в области потенциалов от -0.7 до -0.8 В относительно потенциала газового СО/СО₂ электрода. При этом соответствующий пик анодного растворения бора **В'** наблюдается при потенциалах от -0.1 до 0 В, а значительная разность потенциалов пиков может указывать на необратимость исследуемого процесса, вызванную, например, формированием прочного соединения (AlB₁₂ или В₄С). Размытость пика **В** по оси потенциалов указывает на то, что поведение соединений бора близко к поведению соединений кремния и требует более детального изучения.

СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ СУЛЬФИТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ЗОЛОЧЕНИЯ

Ходырева Ю.Ю., Лисина С.С., Петухов И.В.

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

Сульфитные электролиты золочения используются в микроэлектронике, интегральной оптике, для осаждения достаточно толстых слоев золота (≥ 20 мкм). Осаждение толстых слоев Au проводится на подложки с низкой шероховатостью, поэтому формирование покрытий с высокой адгезией и низкими внутренними напряжениями является актуальной задачей. Низкая адгезия и высокие внутренние напряжения будут вызывать отслоение покрытий от подложки.

В работе исследованы внутренние напряжения (макронапряжения I-го рода) и микротвердость покрытий, получаемых из сульфитного электролита золочения. Осаждение проводилось образцы из медной фольги (МО) при температуре 50 ± 2 °C с перемешиванием электролита с помощью магнитной мешалки при плотностях тока $1,5-5,0$ mA/cm².

Для измерения внутренних напряжений могут использоваться механические методы, например, метод гибкого катода с помощью устройства производства Specialty Testing & Development (USA). Такие измерения напряжений следует проводить в отсутствие перемешивания электролита. При этом можно измерить напряжения в слоях небольшой толщины 2-3 мкм, поскольку более длительная выдержка электролита в отсутствие перемешивания ведет к «разложению» электролита – образованию частиц металлического Au в объеме электролита. Метод гибкого катода для покрытий толщиной 2-3 мкм дает напряжения 20-30 МПа, что не объясняет причину отслоения более толстых покрытий, получаемых для изготовления СВЧ-электродов интегрально-оптических устройств.

Для определения внутренних напряжений использовался метод рентгеноструктурного анализа. Были использованы отражения от плоскостей (311) и (222). В качестве эталона использовалось золото, осажденное из этого же электролита, которое для снятия внутренних напряжений отжигалось при температуре 320 °C в течение 4 ч.

Было установлено, что покрытия осажденные при плотностях тока 1,5 и 3,0 mA/cm² имеют близкую микротвердость и внутренние напряжения. Микротвердость покрытий составила $1,10 \pm 0,03$ ГПа и $1,12 \pm 0,03$ ГПа. Величина напряжений растяжения составила ~ 200 МПа.

Повышение i_k до 5 mA/cm² приводит к значительному увеличению микротвердости и внутренних напряжений, при этом заметно повышается шероховатость покрытий. Микротвердость равна $1,53 \pm 0,10$ ГПа, а величина внутренних напряжений растяжения - 490 МПа. Следовательно, высокие внутренние напряжения могут быть причиной отслоения СВЧ-электродов при их формировании из сульфитных электролитов золочения. Повышение плотности тока выше 3 mA/cm² заметно повышает микротвердость и внутренние напряжения покрытий.

**ВЛИЯНИЕ АЛАНИНА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
МЕДИ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ***Цехмейструк Т.М., Рылкина М.В.*Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Широкое использование меди и ее сплавов в различных видах технологического оборудования привело к активному изучению ее электрохимического поведения. Вместе с тем использование в различных отраслях промышленности органических веществ, требует определения их влияния на металл. Цель данной работы - исследовать влияние β -аланина на электрохимическое поведение меди в водных средах при повышенных температурах.

Исследования проводили в естественно аэрируемом боратном буферном растворе $\text{pH}=7,4$ в интервале температур электролита от 20° до 60°C . В качестве исследуемого электрода использовали образец меди марки МЗ (Cu, 99,5%). Влияние β -аланина изучали при концентрациях $C_{\text{ala}} = 10^{-5} \div 10^{-2}\text{M}$ и температуре 20° и 40°C . Потенциалы приведены по шкале стандартного водородного электрода.

Установлено, что в фоновом электролите во всем интервале температур при анодной поляризации медь устойчиво пассивна в результате формирования оксидной пленки, состоящей из Cu_2O , CuO и/или $\text{Cu}(\text{OH})_2$. При повышении температуры наблюдается увеличение скорости активного анодного растворения меди, следовательно, пассивация меди затруднена. Потенциалы свободной коррозии ($E_{\text{кор}}$) и пассивации ($E_{\text{п}}$) не зависят от температуры, тогда как потенциал полной пассивации ($E_{\text{пп}}$) увеличивается по мере повышения температуры.

В присутствии аланина в боратных буферах медь локально активизируется. Во всем диапазоне C_{ala} при температурах 20° и 40°C уже при $E_{\text{кор}}$ отмечается формирование питтингов, имеющих форму ямок травления способных репассивироваться при анодной поляризации. Потенциалы $E_{\text{кор}}$, $E_{\text{п}}$ и $E_{\text{пп}}$ практически не зависят от C_{ala} . Однако во всем диапазоне C_{ala} на поляризационных кривых фиксируется потенциал пробоя ($E_{\text{пр}}$), отвечающий функционированию устойчиво работающего питтинга. Стойкость меди к локальной активации не зависит от C_{ala} , но снижается с повышением температуры, отмечается увеличение количества и размеров питтингов.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЦИНКА

Чегурко Н.Д., Бирюков А.И.

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

Гальваническое осаждение цинковых широко применяется для защиты стальных изделий и конструкций от коррозии. Часто в состав электролитов, используемых для цинкования, включают различные органические добавки и комплексообразующие вещества. Такие добавки могут значительно изменять параметры и механизм восстановления цинка, и, следовательно, структуру и свойства получаемых покрытий. В научной литературе уделяется внимание добавлению карбоновых кислот в электролиты для восстановления цинка. Однако малоизученным остается влияние на процесс гальванического цинкования фосфоновых кислот различного строения. В данной работе исследовали влияние добавок фосфоновых кислот на электроосаждение цинка из сульфатного электролита. Использовали оксиэтилидендифосфоновую (ОЭДФК) и нитрилотриметилфосфоновую (НТФ) кислоты.

Процесс восстановления цинка изучали с помощью построения вольтамперометрических кривых. В качестве рабочего электрода использовали медь, электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, а вспомогательным – углесталловый. Кривые получали в потенциодинамическом и потенциостатическом режимах в интервале потенциалов от $-0,5$ до $-1,4$ В (ХСЭ), в ходе эксперимента варьировали скорость развертки потенциала, концентрацию добавки фосфоновой кислоты.

Процесс восстановления в области потенциалов от $-1,0$ до $-1,2$ В идет в диффузионном режиме – зависимости максимального катодного тока от корня квадратного из скорости развертки линейны. Потенциал, соответствующий максимуму на катодной кривой смещается при увеличении скорости развертки в отрицательную область.

При добавлении фосфоновых кислот вид кривых принципиально не меняется, однако, перед основным катодным пиком появляется предпик при потенциале $\approx -0,87$ В. Ток, соответствующий предпику, также линейно зависит от $\sqrt{V_E}$. Стоит отметить, что данный пик появляется на кривых только при наличии сульфата натрия в растворах сульфата цинка.

Добавка фосфоновых кислот уменьшает катодный ток восстановления цинка, что подтверждается также и в ходе потенциостатических экспериментов. Кроме того увеличивается наклон поляризационных кривых в области, близкой к равновесному потенциалу.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ С/КCo[Fe(CN)₆] В ВОДНОМ РАСТВОРЕ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

Чернявина В.В., Бережная А.Г., Аванесов М.М.

Южный федеральный университет

344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, д. 105

Наночастицы гексацианоферратов переходных металлов (НСФМ) используют в качестве катодных материалов для перезаряжаемых водно-натриевых батарей и гибридных конденсаторов. Цеолитная структура НСФМ обеспечивает интеркаляцию/деинтеркаляцию катионов щелочных металлов при протекании окислительно-восстановительных реакций.

В данной работе исследовали электрохимические характеристики композитных электродов на основе активированного угля марки Norit DLS SUPRA 50 с добавкой наночастиц KCo[Fe(CN)₆], полученных методом химического соосаждения в количестве 30% от массы угля.

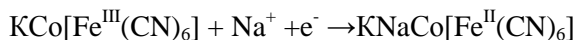
Электрохимические измерения проводили на потенциостате-гальваностате «Р-30J» (ООО «Элинс», Россия) в стандартной трехэлектродной ячейке в 0,5 М водном растворе сульфата натрия. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, противозэлектродом служил стеклоуглерод.

Удельная емкость для угольного и композитных электродов С/КCo[Fe(CN)₆], полученная по результатам метода циклической вольтамперометрии представлена в таблице.

Удельная емкость $C_{уд}$ (Ф/г) для угольного и композитных электродов С/КCo[Fe(CN)₆] при скорости развертки потенциала v , мВ/с

Электрод	Удельная емкость $C_{уд}$ (Ф/г) композитных электродов при скорости развертки потенциала v , мВ/с					
	2	5	10	25	50	100
С	69	66	63	59	53	37
С/КCo[Fe(CN) ₆]	88	84	81	69	63	51

Анализ полученных данных показал, что введение наночастиц KCo[Fe(CN)₆] увеличивает емкостные характеристики угольных электродов за счет протекания окислительно-восстановительных процессов. Интеркаляция / деинтеркаляция ионов Na⁺ в материал электрода протекает по механизму:



Композиты С/КCo[Fe(CN)₆] являются перспективными электродными материалами для электрохимических конденсаторов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРА НАПОР-1012 ПРИ КОРРОЗИИ СТАЛИ В СЛАБОМИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ВОДЕ*Чиркова Е.Ю., Рылкина М.В.*Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Ингибитор НАПОР-1012 предназначен для защиты от коррозии скважинного оборудования при добыче нефти, а также трубопроводов, транспортирующих обводненную нефтяную эмульсию и сточные воды, содержащие растворенные сероводород и уголекислоту, и подавления роста сульфатовосстанавливающих бактерий. НАПОР-1012 представляет собой смесь четвертичной пиридиниевой соли, неионогенного ПАВ и катионоактивного фосфорсодержащего ПАВ в смеси органических растворителей.

В данной работе проведено исследование эффективности действия ингибитора НАПОР-1012 при коррозии низкоуглеродистой стали 3 (Ст.3) в слабоминерализованной воде. Потенциодинамические исследования проводили в естественно аэрируемой модельной воде № 5 состава, мг/дм³: NaCl - 82,0; Na₂SO₄ – 74,0; NaHCO₃ – 80,0; Ca(NO₃)₂ – 83,0 (ГОСТ 9.502-82) без и с травлением поверхности стального электрода. Величина pH модельной воды составляла 7,19-7,21. Концентрацию ингибитора ($C_{инг}$) изменяли от: 10 до 50 мг/дм³.

В модельной воде без и в присутствии ингибитора Ст.3 не переходит в пассивное состояние. Показано, что ингибитор НАПОР-1012 в естественно аэрируемом м.р.№5 не замедляет скорость коррозии Ст.3. Однако данный ингибитор уменьшает скорость катодного процесса коррозии Ст.3. Наибольший защитный эффект наблюдается при $C_{инг} = 20$ мг/дм³ и составляет 92% и 55% без и с травлением поверхности Ст.3 соответственно.

На основании зависимостей коэффициента торможения и защитного эффекта от $C_{инг}$ установлено, что если предварительного травления поверхности электрода не проводилось, то ингибитор действует по энергетическому механизму на катодный процесс, протекающий на энергетически однородной поверхности. Известно, что ингибиторы на основе четвертичных пиридиниевых солей и катионоактивных ПАВ способны к физической адсорбции: молекулы ингибитора встраиваются в диффузионную обкладку двойного электрического слоя, изменяя при этом ψ_1 -потенциал, тем самым создавая дополнительный энергетический барьер.

Оценить механизм действия ингибитора на катодный процесс при условии травления поверхности Ст.3 оказалось невозможно вследствие отсутствия линейной зависимости коэффициента торможения и защитного эффекта от $C_{инг}$.

ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ ЛАНТАНА И ЦЕРИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ КАТИОНИТОМ PUROLITE C-160*Яковлева О.В., Титова С.М., Абдрахманова А.К., Мальшиев А.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Концентраты редкоземельных элементов (РЗЭ), полученные из такого вида сырья, как технологические растворы подземного выщелачивания урана, обладают высокой активностью, обусловленной изотопом Ас-227, являющимся дочерним в цепочке распада U-235. Дезактивация концентрата редкоземельных элементов возможна хроматографическими методами с предварительной совместной сорбцией РЗЭ и актиния на органических сорбентах.

В данной работе исследовали возможность применения катионита Purolite C-160 с сульфоновыми функциональными группами для разработки технологии дезактивации концентрата РЗЭ. Исследование вели с применением системы La-Ce, где сорбционное поведение РЗМ моделируется на основе результатов сорбции церия, а данные, полученные для лантана, позволяют сделать вывод о закономерностях процесса для Ас.

Сорбцию лантана и церия вели в статическом режиме. Навеску катионита Purolite C-160 в NH_4^+ -форме массой 50 мг (в воздушно-сухом состоянии) приводили в контакт при постоянном перемешивании с 50 см³ индивидуальных сернокислых растворов (рН 2,5-2,8) с концентрацией La (20-730) мг/дм³ и Ce (40-1000) мг/дм³. Время контакта фаз – 7 суток. По окончании процесса фазы разделяли, маточники сорбции анализировали методом ICP-MS и рассчитывали значения статической обменной емкости (СОЕ) катионита.

Изотермы сорбции лантана и церия катионитом Purolite C-160 имели выпуклый профиль с крутым подъемом в области низких концентраций, указывающий на высокую селективность сульфоновой функциональной группы к обоим металлам и возможность их эффективного извлечения даже из слабо концентрированных растворов.

Изотермы сорбции лантана и церия катионитом Purolite C-160 удовлетворительно описывались уравнением модели Лэнгмюра ($R^2=0,98$ для La и $R^2=0,99$ для Ce). Это позволяет сделать предположение о механизме сорбции: лантан и церий сорбируются из сернокислых продуктивных растворов на поверхности катионита в виде монослоя, при этом все сорбционные центры энергетически эквиваленты.

Также были определены значения полной обменной емкости (ПОЕ) катионита по лантану и церию: 203,09 мг La/г и 205,57 мгCe/г. Высокие значения ПОЕ указывают на высокую эффективность сорбции La и Ce исследуемым катионитом.

Таким образом, по результатам исследования, катионит Purolite C-160 возможно использовать для разработки сорбционной технологии дезактивации концентрата РЗЭ.

**ТЕРМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ
ФЕРРИТА НИКЕЛЯ-МЕДИ, ДОПИРОВАННОГО ПОЛИМЕРОМ***Висурханова Я.А.^(1,2), Соболева Е.А.⁽²⁾, Иванова Н.М.⁽²⁾*⁽¹⁾ Карагандинский государственный университет
100028, г. Караганда, ул. Университетская, д. 28⁽²⁾ Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан
100008, г. Караганда, ул. Алиханова, д. 1

Целью данной работы является изучение структурно-фазовых превращений в ферритах никеля-меди, полученных в присутствии полимерных стабилизаторов, в ходе их термической обработки и электрохимического восстановления.

Никель-медные ферриты ($\text{NiCuFe}_2\text{O}_4$, $\text{NiCuFe}_2\text{O}_4$ +ПВС, $\text{NiCuFe}_2\text{O}_4$ +ПВП) были синтезированы методом соосаждения из водных растворов солей трех металлов ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и FeCl_3 с соотношением 0,5:0,5:1) гидроксидом натрия без и с введением в реакционную среду 3% раствора поливинилового спирта (ПВС) или поливинилпирролидона (ПВП) с последующей термической обработкой при 500, 700 и 900°C. Электрохимическое восстановление приготовленных образцов и электрогидрирование ацетофенона в присутствии формирующихся Fe-Ni-Cu-композитов было проведено в водно-щелочной среде католита на медном катоде (анод – Pt-сетка) при силе тока 1,5 А и температуре 30°C.

Согласно данным РФА, введение полимерного стабилизатора в среду соосаждения и частичное сохранение его в составе прекурсоров (гидроксидов и оксидов металлов) оказывают заметное влияние на структурно-фазовый состав полученных образцов Ni-Cu-феррита. При этом отличия в фазовых составах определяются температурой их термической обработки. Так, термическая обработка образцов $\text{NiCuFe}_2\text{O}_4$ +ПВС и $\text{NiCuFe}_2\text{O}_4$ +ПВП при 500°C сопровождается восстановлением катионов никеля и меди, при 700 и 900°C восстанавливаются катионы всех трёх металлов, и образуется магнетит (Fe_3O_4). Дальнейшее восстановление полученных образцов после термической обработки в электрохимической системе приводит к дополнительному восстановлению катионов никеля и меди в образцах, обработанных при 500°C, и катионов трёх металлов в образцах, полученных после обработки при 700 и 900°C. Наиболее полное электрохимическое восстановление металлов происходит в случае образцов Ni-Cu-ферритов, синтезированных с применением ПВС и обработанных при 700°C.

Феррит никеля-меди, синтезированный без полимерного участия, ни термически, ни электрохимически практически не восстанавливается.

Формирующиеся в ходе восстановительных процессов композиты, состоящие из частиц восстановленных металлов Ni^0 и Cu^0 и Fe_3O_4 , или металлов Fe^0 , Ni^0 и Cu^0 и их бинарных сплавов, а также тройных Fe-Cu-Ni-составов с различным соотношением металлов в них, проявили электрокаталитическую активность в электрогидрировании ацетофенона, повышая скорость гидрирования и степень превращения ацетофенона с образованием метилфенилкарбинола – известного душистого вещества – по сравнению с его электрохимическим восстановлением.

СЕКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

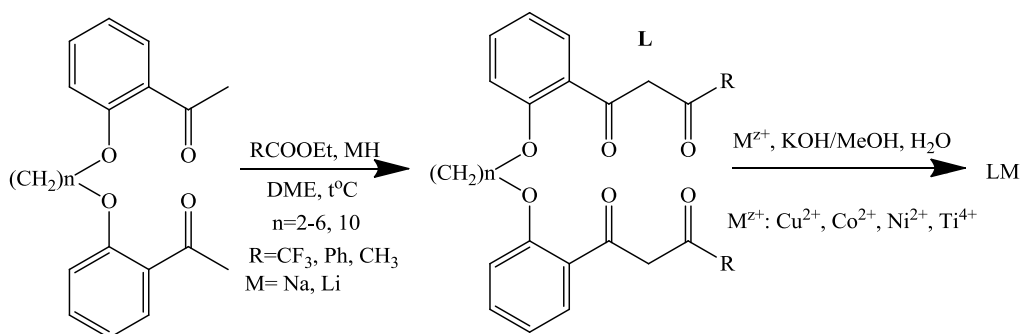
**СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ
БИС(2'-АЦИЛОАЦЕТИЛФЕНОКСИ)-СОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ**
Веретенникова Е.А.⁽¹⁾, Хамидуллина Л.А.⁽²⁾, Пузырев И.С.⁽²⁾, Пестов А.В.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Комплексы с органическими лигандами играют существенную роль в биохимических процессах. Металлоферменты являются важными катализаторами широкого круга химических реакций, протекающих в живой клетке, а комплексы переходных металлов обладают широким спектром биологической активности.

В данной работе реализован синтез бис(2'-ацилоацетилфенокси)-содержащих лигандов и исследование комплексообразующих свойств данных соединений.

Конденсацию Кневенагеля осуществляли путем смешения сухого LiH или NaN с моноглимом, затем добавляли бискетон и сложный эфир (этилтрифторацетат, этилбензоат, этилацетат). Смесь нагревали при 85 °С в течение 4 часов. Продукты конденсации выделяли путем обработки реакционной массы разбавленным раствором HCl, с последующей горячей экстракцией хлороформом сухого остатка. Координационные соединения на основе синтезированных бис(2'-ацилоацетилфенокси)-содержащих лигандов получали по реакции обмена в присутствии основания.



Синтез бис(2'-ацилоацетилфенокси)-содержащих лигандов

Состав и строение полученных соединений охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-Фурье и ЯМР ¹H спектроскопии. Как следует из полученных данных, реакционная способность бискетонов в значительной степени зависит от длины и химического строения спейсера между между 2'-ацетилфенокси группами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-43-660042.

СИНТЕЗ 5-ОКСИ-3-АЦИЛ-4-ПИРОНОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

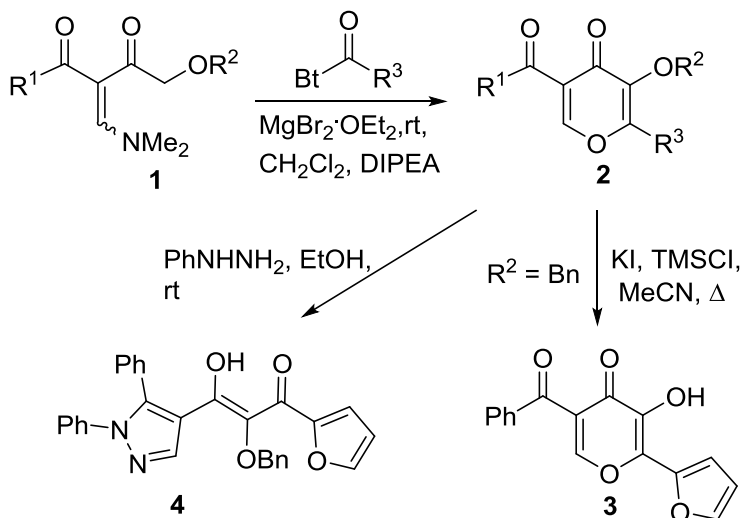
Викторова В.В., Обыденнов Д.Л., Чернышова Е.В., Сосновских В.Я.

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

Химия 5-окси-3-ацил-4-пиранов в последнее время привлекает все больше внимания, так как данные субстраты известны как природные и биологически активные соединения и являются ключевыми билдинг-блоками для получения циклических дикетокислот, включая современные ингибиторы ВИЧ интегразы, такие как долутегравир и биктегравир.

В данной работе нами был разработан метод синтеза ряда новых 5-окси-3-ацил-4-пиранов **2** путем ацилирования енаминодионов **1** с использованием *N*-ацилбензотриазолов в присутствии эфирата бромида магния и DIPEA как основания в дихлорметане (в условиях мягкой енолизации).

Благодаря полифункциональной природе данные вещества могут подвергаться широкому кругу трансформаций как с электрофильными, так и нуклеофильными реагентами, при этом реакции могут протекать с сохранением или раскрытием пиранового кольца. Нами было обнаружено, что нагревание пирана **2** ($R^2 = \text{Bn}$) с TMSCl и йодидом натрия в ацетонитриле приводит к продукту дебензилирования **3**. Реакция пиранов **2** с фенилгидразином как *N*-нуклеофилом протекает с раскрытием цикла и образованием 2-бензилокси-1,3-дикетона **4**.



$\text{Bt} = 1\text{-benzotriazolyl}$; $R^1 = \text{Ar, Het}$;
 $R^2 = \text{Ph, Bn, Me}$; $R^3 = \text{Ar, Het, styryl}$

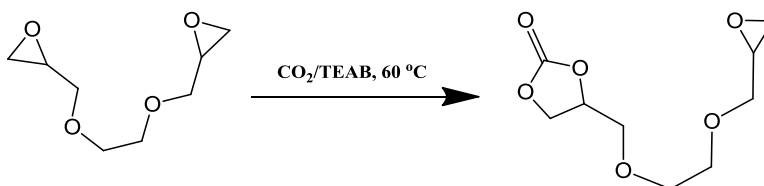
Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 18-73-00186.

СРАВНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДИГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ*Габов И.С.⁽¹⁾, Пестов А.В.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Циклические карбонаты – сложные эфиры угольной кислоты и α,ω -диолюв – хранят в себе большие синтетические возможности благодаря своей амбидентной электрофильности, а так же представляют собой возможные мономеры для биоразлагаемых полимеров. В последнее время разрабатываются «зелёные» методы синтеза циклических карбонатов, избегающие использования фосгенов и α,ω -дигалогеналканов ввиду их сильной токсичности. Одним из перспективных направлений в данной области является взаимодействие углекислого газа с различными эпоксидами.

Целью данной работы является сравнение реакционной способности диглицидиловых эфиров этиленгликоля, диэтиленгликоля и 1,3-пропандиола при взаимодействии с углекислым газом.

Взаимодействие углекислого газа с диглицидиловыми эфирами осуществляли в модифицированной нами установке для барботирования газов через летучие жидкости без растворителя в присутствии бромида тетраэтиламмония (ТЕАВ) при 60 °С в течение 24 ч. Для оптимизации условий проведения реакции в качестве модельного производного оксирана использовали эпихлоргидрин.



Как следует из полученных данных, за время реакции количественно протекает взаимодействие только с одной эпоксидной группой в диглицидиловом эфире.

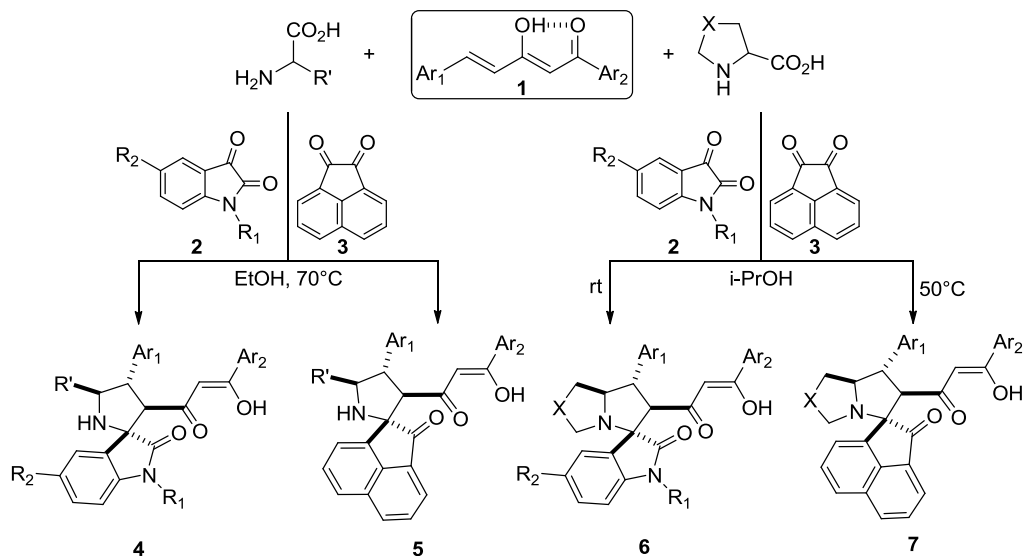
Таким образом, на примере ряда диглицидиловых эфиров продемонстрирован высокий синтетический потенциал реакции циклоприсоединения углекислого газа к производным оксирана в качестве альтернативного экологически безопасного метода синтеза циклических карбонатов.

**СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ АЗОМЕТИН-ИЛИДЫ
НА ОСНОВЕ ИЗАТИНОВ ИЛИ АЦЕНАФТЕНХИНОНА
В РЕАКЦИЯХ [3+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ
С (2Z,4E)-3-ГИДРОКСИ-1,5-ДИАРИЛПЕНТА-2,4-ДИЕН-1-ОНАМИ**

Деникаев А.Д., Зимницкий Н.С., Коротаев В.Ю., Кутяшев И.Б., Сосновских В.Я.

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

Изучены трехкомпонентные реакции (2Z,4E)-3-гидрокси-1,5-диарилпента-2,4-диен-1-онов **1** с азометин-илидами, генерируемыми *in situ* из изатинов **2** или аценафтенхинона **3** и α -аминокислот. Установлено, что [3+2]-циклоприсоединение этих илидов по двойной связи в положении 4 алкенов **1** протекает регио- и стереоселективно, приводя к образованию спироциклоаддуктов **4–7**. Более активные илиды на основе циклических аминокислот реагируют с ендионами **1** в мягких условиях (20–50 °С). Илиды из ациклических аминокислот, напротив, вступают в аналогичную реакцию только при 70 °С.



Строение полученных соединений подтверждено методами ИК, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 18-33-00635, 20-03-00716).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИ(П-ХЛОРМЕТИЛСТИРОЛА) С ТИОМОЧЕВИНОЙ

Зяйкин Е.И.⁽¹⁾, Родионова А.П.⁽²⁾, Пестов А.В.^(1,2)

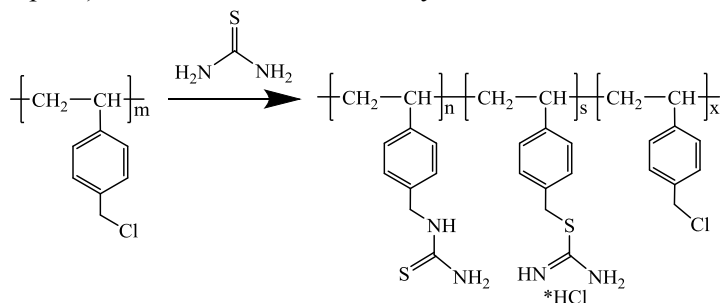
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

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

Хлорсодержащие полимеры являются подходящими исходными прекурсорами для получения новых функциональных материалов с широким спектром применений. Возможность нуклеофильного замещения хлора в таких полимерах позволяет модифицировать боковые цепи на уже синтезированном материале с необходимыми структурными параметрами.

Поли(п-хлорметилстирол) является универсальным полимером для создания новых полимерных материалов с необходимым функционалом. Его очевидными преимуществами являются коммерческая доступность и возможность нуклеофильного замещения хлора без протекания конкурирующей реакции дегидрохлорирования, которая, очевидно, является нежелательной в процессе получения модифицированных полимеров.

Взаимодействие поли(п-хлорметилстирола) с тиомочевинной, с последующим омылением продукта реакции, позволяет получить материал с высокой адсорбционной способностью, благодаря которой данный сорбент может быть использован для извлечения и концентрирования ионов металлов и металлоидов. Возможность варьирования условий реакции дает возможность контроля степени замещения хлора, а соответственно и условий применения данного материала. В рамках данной работы исследовалось взаимодействие поли(п-хлорметилстирола) с тиомочевинной по следующей схеме:



Состав и строение полученных модифицированных полимеров подтверждены данными элементного анализа, ИК спектроскопии и термогравиметрии. Установлены корреляции между концентрацией раствора поли(п-хлорметилстирола), мольным отношением полимер:тиомочевина, степенью сшивки полимера, природой растворителя и степенью функционализации исследуемого полимера.

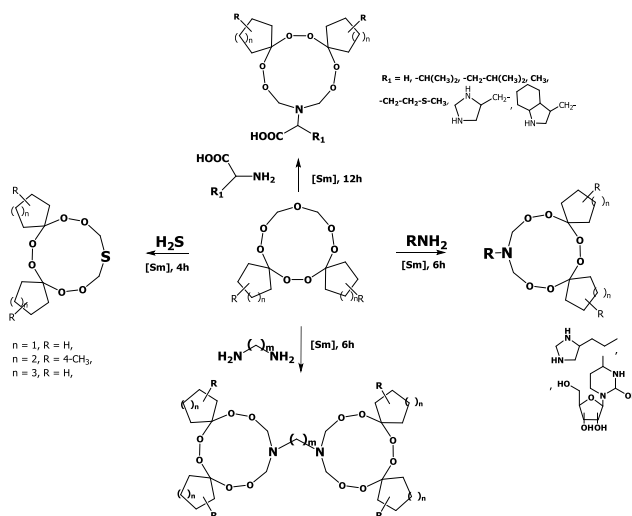
СИНТЕЗ АЗА(ТИА)ТРИПЕРОКСИМАКРОЦИКЛОВ С УЧАСТИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ d- И f-ЭЛЕМЕНТОВ

Ишмухаметова И.Р., Махмудиярова Н.Н., Ибрагимов А.Г.

Институт нефтехимии и катализа РАН
450075, г. Уфа, пр. Октября, д. 141

Из большого числа известных на сегодняшний день функциональных пероксидов циклические гетероатомсодержащие пероксиды привлекают к себе внимание благодаря уникальной противомаларийной, цитотоксической и шистосомной активности. Эти свойства делают циклические гетероатомсодержащие пероксиды чрезвычайно интересными для создания новых лекарственных препаратов. Несмотря на более чем полувековую историю разработки методов получения циклических гетероатомсодержащих пероксидов, все еще остается нерешенной проблема их селективного синтеза, что связано с нестабильностью фрагмента O-O в присутствии многих химических реагентов, что лимитирует доступ к широким структурным рядам пероксидов, изучение превращений и области их применения. Сведения о синтезе циклических гетероатомтрипероксидов на момент начала наших исследований в литературе отсутствовали.

Нами разработаны каталитические методы синтеза N,S-содержащих трипероксикарбоциклов рециклизацией гептаоксагетероциклов с помощью азот- и серасодержащих нуклеофильных реагентов, при этом установили, что чем больше нуклеофильность агента, тем легче протекает реакция. Этот вывод продемонстрирован на примерах с алкил-, ариламинами, аминокислотами, сероводородом и α,ω -алкандиаминами.



Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект РНФ 18-73-00014).

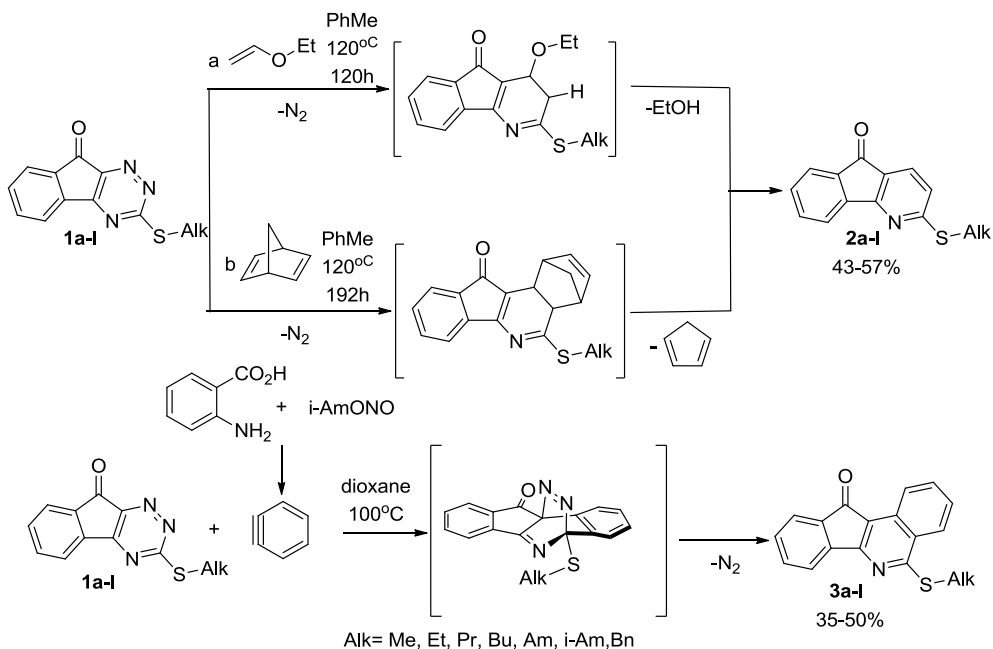
9H-ИНДЕНО[1,2-*E*][1,2,4]ТРИАЗИН-9-ОНЫ В РЕАКЦИИ ДИЛЬСА – АЛЬДЕРА

Кочнев И.А., Черепкова А.А., Барков А.Ю.

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

Реакции 1,2,4-триазинов с диенофилами позволяют получать широкий ряд новых пиридинов и изохинолинов с разнообразным набором заместителей, которые могут найти применение в качестве лигандов, материалов для органической электроники и биологически активных соединений.

В данной работе была изучена реакционная способность 3-(алкилтио)-9H-индено[1,2-*e*][1,2,4]триазин-9-онов **1** [1] по отношению к ряду диенофилов. Предложены новые способы синтеза производных 5H-индено[1,2-*b*]-пиридин-5-она **2**, 11H-индено[1,2-*c*]-изохинолин-11-она **3** и (см. схему).



Реакции 3-(алкилтио)-9H-индено[1,2-*e*][1,2,4]триазин-9-онов **1** с диенофилами

Строение полученных соединений подтверждено методами ИК и ЯМР спектроскопии.

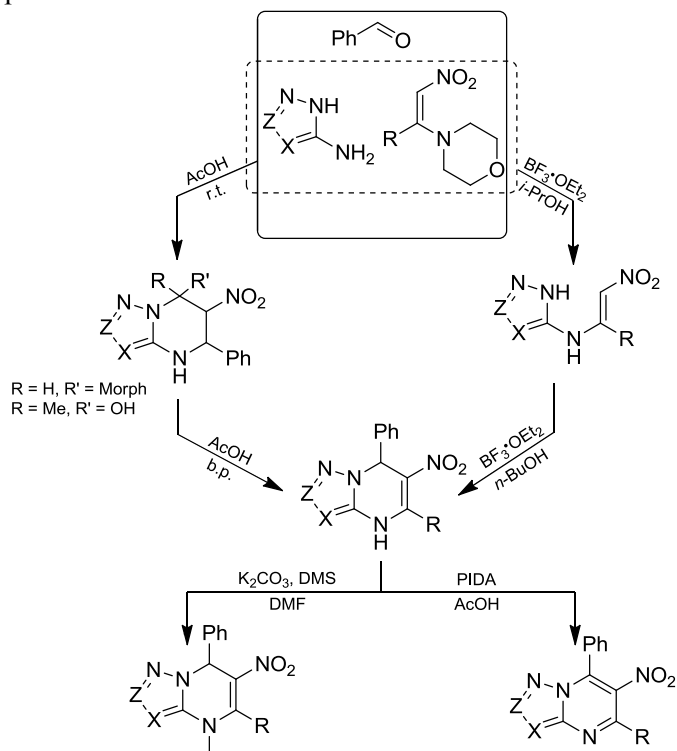
1. Кочнев И.А., Черепкова А.А., Барков А.Ю. Синтез и химические свойства 3-(алкилтио)-9H-индено[1,2-*e*][1,2,4]триазин-9-она // Проблемы теоретической и экспериментальной химии XXIX. Екатеринбург, 2019. С. 370.

4,7-ДИГИДРО-6-НИТРОАЗОЛО[1,5-А]ПИРИМИДИНЫ: ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ И НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Ляпустин Д.Н., Уломский Е.Н., Русинов В.Л.

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

На сегодняшний день азотсодержащие гетероциклические соединения заслуженно заостряют на себе внимание многих химиков в следствие их фотофизических, биологических и физико-химических свойств. Нитросодержащие азолопиримидины зарекомендовали себя как противовирусные и противосептические средства. Тем не менее, методы их синтеза ограничены, а синтетические возможности этих методов исчерпываются. В данной работе мы хотим продемонстрировать новый подход к синтезу нитросодержащих азоло[1,5-а]пиримидинов путем проведения мультикомпонентных реакций. При использовании одинаковых исходных компонентов реакционный путь изменяется в зависимости от типа катализатора.



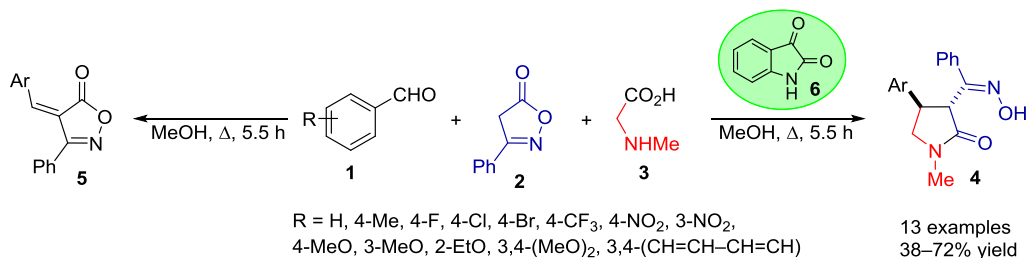
Полученные таким образом 4,7-дигидроазоло[1,5-а]пиримидины могут быть окислены, либо проалкилированы, что может привести к более применимым производным.

**РЕАКЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ,
3-ФЕНИЛ-5-ИЗОКСАЗОЛОНА И САРКОЗИНА.
СТАБИЛИЗИРОВАННЫЙ АЗОМЕТИН-ИЛИД
В РОЛИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЭКВИВАЛЕНТА
МЕТИЛАМИНОМЕТИЛЬНОГО АНИОНА**

Мартынов К.В., Мошкин В.С., Сосновских В.Я.

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

В продолжение нашей работы по поиску методов использования азометин-илидов для прямого введения в электрофильный субстрат аминометильного фрагмента, мы обратили свое внимание на ранее известную трехкомпонентную реакцию ароматических альдегидов **1**, 3-фенил-5-изоксазолон **2** и саркозина **3**, приводящую к образованию 4-арилпирролидонов **4** [1]. Однако повторение описанной методики синтеза привело к получению не пирролидонов **4**, а 4-арилденизоксазолонов **5** – продуктов конденсации Кновенагеля.



Нами было обнаружено, что пирролидоны **4** можно получить при добавлении в реакционную смесь изатина **6**. В этом синтезе были успешно использованы 13 ароматических альдегидов, содержащих как донорные, так и акцепторные заместители, а соответствующие оксимины 4-арил-3-бензоил-2-пирролидонов **4** выделены с выходами 38–72%.

Мы предполагаем, что в ходе взаимодействия саркозина и изатина образуется стабилизированный азометин-илид, являющийся ключевым интермедиатом этой домино-последовательности, а найденная реакция представляет собой первый пример использования илида такого типа как синтетического эквивалента метиламинометильного аниона.

1. Lakshmi N.V., Perumal P.T. New pathway to pyrrolidinones and pyrrolizidinones using aryl aldehydes, 3-phenyl-5-isoxazolone and secondary amino acids // Tetrahedron Letters. 2013. V. 54. P. 1817–1820.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 17-73-20070).

СИНТЕЗ ДИМЕТИЛАМИНОАЛКИЛАМИДОВ МАСЛЯНОЙ И ВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТ

Мартьянов Г.С.^(1,2), Осипова В.А.⁽²⁾, Барабанов М.А.⁽²⁾, Пестов А.В.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

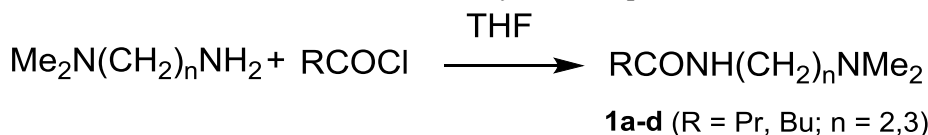
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

С целью поиска новых катализаторов полимеризации эпоксидных смол, предложен синтез ряда диметиламиноалкиламида масляной и валериановой кислот. Полученные соединения являются жидкими при комнатной температуре и содержат амидный фрагмент и третичную аминогруппу, которая обеспечивает инициирование горячего отверждения эпоксидной смолы.

Получение аминоклидами **1a-d** осуществляли ацилированием хлорангидридом соответствующей кислоты диметиламиноалкиламина в тетрагидрофуране при -30°C с дальнейшим выделением и фракционной перегонкой основания в вакууме. Диметиламиноалкиламида **1b** и **1d** получены впервые.



Все соединения охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-Фурье и ЯМР ¹H спектроскопии. Исследование элементного состава полученных веществ выявило завышение содержания азота и занижение содержания углерода, что можно объяснить присутствием исходных диметиламиноалкиламинов в виде карбонатов в продуктах **1a-d** в количестве 8-10%.

Полученные аминоклиды **1a-d** использовали для отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 в каталитическом количестве при 120 °С. По данным содержания гель-фракции в отвержденной смоле (см. таблицу) можно сделать вывод, что самым эффективным катализатором полимеризации из испытанных соединений **1a-d** является диметиламиноэтилбутирамид **1a** - аминоклид с наименьшей молекулярной массой.

Выход полученных аминоклидов и содержание
гель-фракции в отвержденной смоле ЭД-20

Соединение	n	R	Выход, %	% Гель-фракции
1a	2	C ₃ H ₇	61	97,6
1b	2	C ₄ H ₉	66	94,2
1c	3	C ₃ H ₇	64	96,7
1d	3	C ₄ H ₉	43	97,4

Таким образом, полученные диметиламиноалкиламида **1a-d** оказались эффективными катализаторами полимеризации эпоксидной смолы.

4-БРОМ-5-ПОЛИФТОРАЛКИЛ-АНТИПИРИНЫ В РЕАКЦИЯХ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ

Мацнева Д.А.^(1,2), Щегольков Е.В.^(1,2), Бургарт Я.В.^(1,2), Салютин В.И.^(1,2)

⁽¹⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

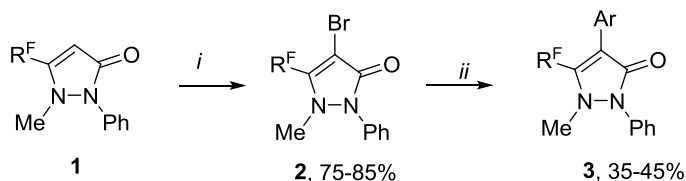
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

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

Ранее нами обнаружено, что полифторалкил-содержащие антипирины являются перспективными анальгетиками. С целью создания на их основе новых биоактивных структур нами предложено модифицировать антипирины **1** по положению 4 в реакциях кросс-сочетания по Сузуки, которые, как известно, широко применяются в органическом синтезе для формирования С—С связи, что позволяет напрямую вводить (гет)арильные группы в карбо- и гетероциклические молекулы.

Для этого сначала нами синтезированы 4-бром-4-полифторалкил-антипирины **2** путем обработки исходных гетероциклов **1** *N*-бромсукцинимидом (NBS). Для поиска оптимальных условий кросс-сочетания нами проведена серия реакций 1 экв. 4-бром-5-трифторметилантипирин **2** с 2 экв. фенолбороновой кислоты в присутствии 2.5 экв. основания K_2CO_3 с использованием различных Pd катализаторов и фосфониевых лигандов. Обнаружено, что наиболее эффективным оказалось применение каталитической системы реакции Бухвальда-Хартвига с использованием в качестве палладиевого катализатора $Pd_2(dba)_3$, а фосфониевого лиганда – XPhos (2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-три-изопропил-1,1'-бифенил). Найденные оптимальные условия позволили нам получить широкий ряд 4-арил-5-(полифторалкил)-антипирин **3**.



$R^F = CF_3, C_2F_5, C_3F_7, C_4F_9$; $Ar = Ph, C_6H_4-SMe-4$

i: NBS, $CHCl_3$, r.t.

ii: $ArB(OH)_2$ (2 eq), $Pd(dba)_2$ (0.1 eq), XPhos (0.2 eq),

K_2CO_3 (2.5 eq), EtOH- H_2O (4:1), 100 °C

Средние выходы гетероциклов **3** обусловлены протеканием побочного процесса дебромирования соединений **2** с образованием исходных антипирин **1**. Следует отметить, что при взаимодействии бромантипирин **2** с гетарилбороновыми кислотами основным процессом является также дебромирование, а выход продукта при этом составляет 3-10% (по данным ГЖХ-масс-спектрометрии).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 16-13-10255.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ 2-(2,4-ДИГИДРОКСИ-БЕНЗОИЛ)БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И НИКЕЛЯ (II)*Обабков Д.В.⁽¹⁾, Барабанов М.А.⁽²⁾, Пестов А.В.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Разработан метод синтеза 2-(2,4-дигидроксибензоил)бензойной кислоты **1** (Схема 1) ацилированием резорцина фталевым ангидридом при комнатной температуре в нитробензоле. Удалось существенно снизить количество используемого растворителя по сравнению с известной методикой.

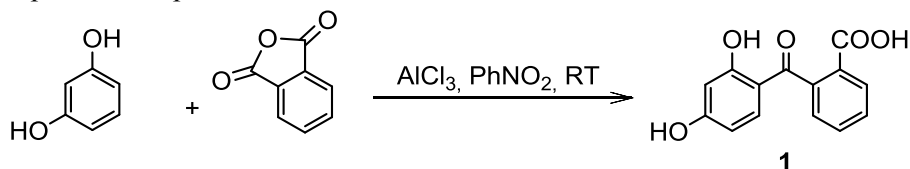


Схема 1

Установлено, что при взаимодействии натриевой соли 2-(2,4-дигидроксибензоил)бензойной кислоты **1** с хлоридом никеля в безводном ДМФА образуется комплексное соединение, имеющее симметричное строение, в котором фенольные гидроксилы исходной кислоты **1** не принимают участия в комплексообразовании с ионом Ni(II), вместо этого координационная сфера никеля заполнена тремя молекулами ДМФА и одной молекулой воды (схема 2).

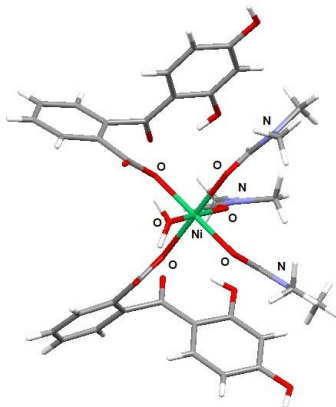


Схема 2

Работа представляет интерес, поскольку известно, что комплексные соединения d-элементов с 2-бензоилбензойными кислотами обладают рядом полезных свойств [1].

1. Liu R.X., Lin F., Wu S.K., Rabek J.F. Metal salts of 2-(2,4-dihydroxybenzoyl)benzoic acid as a new class of effective photostabilizers // J. Polymer Sci. Part C: Polymer Lett. 1988. V. 26, № 1. P. 17–24.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ НА СКОРОСТЬ ГИДРОЛИЗА САЛИЦИНА

Сабутова А.Б.

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

Салицин является природным биологически активным веществом, содержащимся в растениях семейства Ивовые и отвечающим за основные лечебные свойства этих растений [1]. Из литературы известно, что салицин в водных средах способен гидролизироваться до салицилового спирта. Образующийся салициловый спирт в дальнейшем легко подвергается окислению кислородом воздуха, с образованием салицилового альдегида и салициловой кислоты [2]. Таким образом, реакция гидролиза является первой в цепочке реакций, приводящих к понижению концентрации салицина в водных средах. В современной научной литературе по этому вопросу не удалось найти результатов экспериментальных исследований. Имеются только указания общего характера, сообщающие, что салицин легко гидролизуеться в водных растворах с кислой реакцией среды и устойчив к гидролизу в нейтральных и щелочных водных растворах. При этом кинетика гидролиза салицина до настоящего времени оставалась не изученной.

Целью данной работы являлось изучение влияния условий реакции на скорость гидролиза салицина в водных растворах.

Для достижения цели исследования изучалось влияние природы кислоты, ее концентраций и температуры на скорость реакции гидролиза. В проведенных экспериментах было обнаружено, что в щелочной ($C_{OH^-}=0,5n.$) и нейтральной средах салицин в течение 6 часов не гидролизуеться даже при температуре $90^{\circ}C$. При этой же температуре заметных изменений в концентрации салицина не наблюдается при его нахождении в $0,5n.$ H_3PO_4 , CH_3COOH и HNO_3 кислотах. И только в H_2SO_4 , HCl и HBr кислотах гидролиз протекает с заметной скоростью. При этом установлено, что скорость реакции одинакова для всех опробованных сильных кислот и не зависит от их природы. В работе на примере водных растворов соляной кислоты различных концентраций показано, что с увеличением концентрации H^+ в растворе и температуры скорость гидролиза салицина возрастает.

Таким образом, было установлено, что реакция гидролиза салицина протекает только в водных растворах сильных кислот и зависит от их природы, концентрации и температуры.

1. Жматова Г.В. Методы интенсификации технологических процессов экстрагирования биологически активных веществ из растительного сырья // Вестник ТГТУ. 2005. № 3. С. 701–707.

2. Минина С.А., Каухова И.Е. Химия и технология фитопрепаратов, 2-е изд., перераб. и доп. Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2009. С. 384.

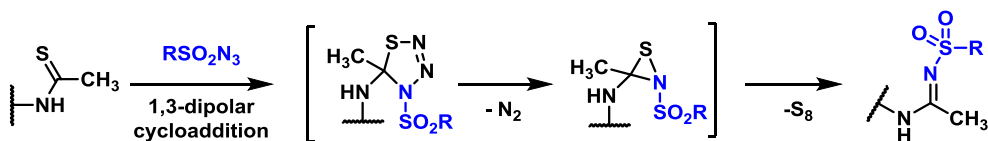
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-43-860002.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ТИОАМИДОВ С СУЛЬФОНИЛАЗИДАМИ АЛИФАТИЧЕСКОГО, АРОМАТИЧЕСКОГО И ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКОГО РЯДОВ

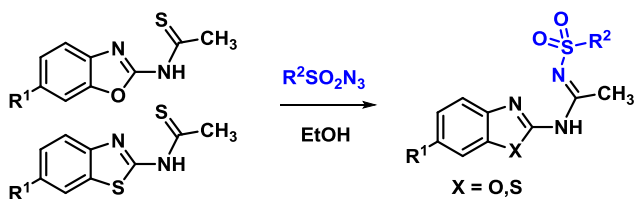
Савельев Д.А., Галиева Н.А., Безгина М.Д., Березкина Т.В., Бакулев В.А.

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

Ранее в нашей исследовательской группе была разработана реакция иминосульфонирования тиоамидов, содержащих бензимидазольный фрагмент, сульфонилазидами. Реакция предположительно протекает по механизму 1,3-дипольного циклоприсоединения и приводит к образованию *N*-сульфониламидинов.



Амидиновый фрагмент (обычно в составе гетероцикла) входит в структуру многих современных лекарственных препаратов, обнаружены во многих натуральных биологически активных продуктах. Такие препараты обладают противораковой активностью, являются мягкими психостимулирующими агентами. Однако *N*-сульфониламидины слабо представлены в литературе, поэтому их изучение представляет интерес.



В ходе данной работы проводилось сравнение условий получения новых сульфониламидинов, содержащих бензокса(тиа)зольный фрагмент. Использовались различные полярные, неполярные, протонные и апротонные растворители. Установлено, что лучшими условиями является использование этанола в качестве растворителя и проведение реакции в течение 15-18 часов при кипячении.

Также был проведён сравнительный анализ реакционной способности тиоамидов, содержащих бенз[*d*]оксазольный и бенз[*d*]тиазольный фрагменты. Установлено, что тиоамиды с бенз[*d*]тиазольным фрагментом проявляют большую реакционную способность в реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 18-13-00161).

СИНТЕЗ 2,6-ДИЦИАНО-4-ПИРОНА И ПОЛУЧЕНИЕ НА ЕГО ОСНОВЕ 2,6-БИС(ГЕТАРИЛ)ПИРОНОВ И 2,6-БИС(ГЕТАРИЛ)ПИРИДИНОВ

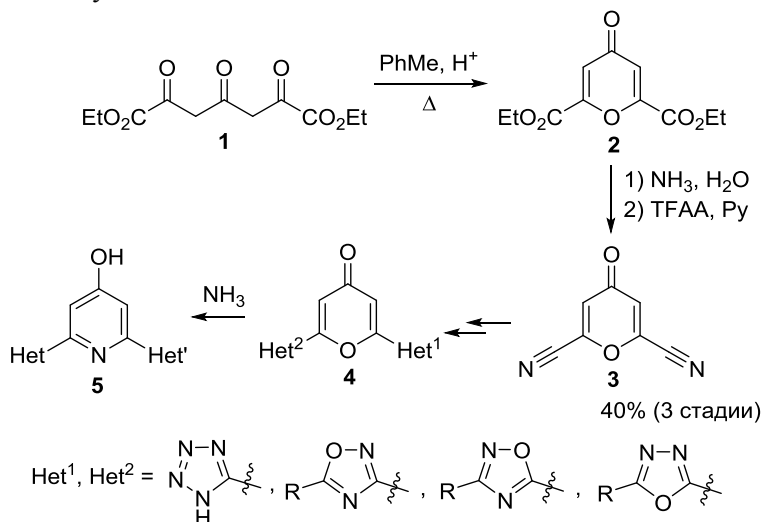
Симбирцева А.Е., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я.

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

4-Пироны, содержащие циано группу, благодаря своей полифункциональности привлекают внимание в качестве доступных билдинг-блоков с широкими синтетическими возможностями.

В данной работе нами был разработан удобный метод синтеза 2,6-дициано-4-пирона (**3**) из диэтилового эфира ацетондишавелевой кислоты (**1**), который в результате циклизации при кипячении с *n*-толуолсульфонокислотой образует диэтиловый эфир хелидоновой кислоты (**2**). Последующее превращение этого эфира в амид и дегидратация в присутствии ангидрида трифторуксусной кислоты дает 2,6-дициано-4-пирон (**3**), который был получен с общим выходом 40% на 3 стадии. Было обнаружено, что взаимодействие пирона **3** с 1,3-диполями (азидоводородной кислотой и окисями бензонитрилов) или гидроксиламином как N-нуклеофилом с последующим ацилированием, а также комбинация этих реакций приводит к синтезу широкого ряда 2,6-бис(гетарил)-4-пиронов **4**. Особенностью этих трансформаций является протекание их по боковым циано группам без затрагивания пиронного кольца.

2,6-Бис(гетарил)-4-пироны **4** способны реагировать с аммиаком селективно по пироновому кольцу с образованием 2,6-бис(гетарил)пиридинов **5**, при этом выход продукта (31–85%) очень сильно зависит от природы гетероциклического кольца в пироне. 2,6-Бис(гетарил)пиридины представляют интерес в качестве лигандов для получения комплексных соединений.



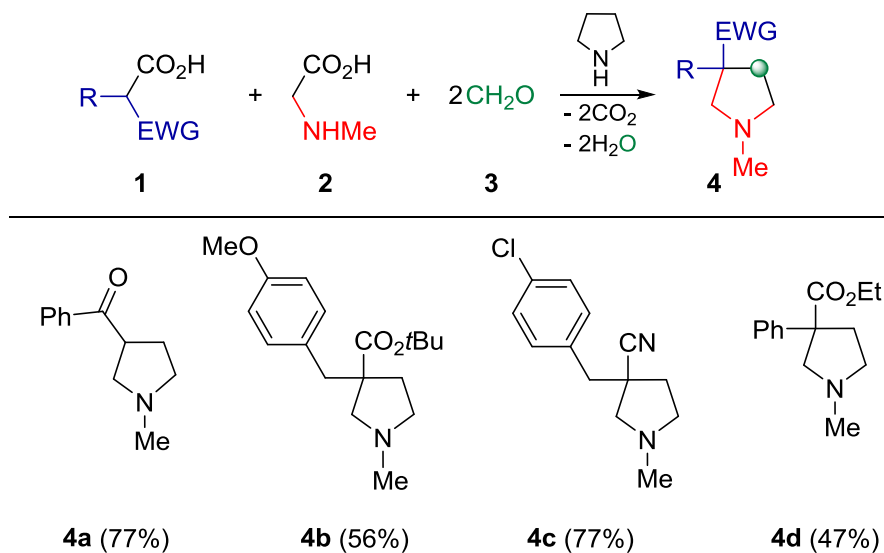
Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 18-13-00186.

РЕАКЦИЯ МОНОАЛКИЛМАЛОНАТОВ И РОДСТВЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С САРКОЗИНОМ И ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

Смородина А.А., Буев Е.М., Мошкин В.С., Сосновских В.Я.

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

Пирролидиновое кольцо является важным структурным фрагментом в фармацевтической химии и широко представлено в природе, в связи с чем поиск новых методов его синтеза не теряет актуальности. Нами были впервые осуществлены трехкомпонентные реакции моноалкилмалонатов, цианоуксусных кислот и 2-кетокислот **1** с саркозином **2** и формальдегидом **3**, в результате которых образовались 3-замещенные пирролидины **4** с выходами от 17 до 97%. Эти реакции представляют собой двойной декарбоксилатный домино-процесс, который включает в себя образование в качестве ключевого интермедиата – *N*-метилазометин-илида.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 17-73-20070.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭФИРОВ 5-АЦИЛ-4-ПИРОН-2-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С АМИНАМИ

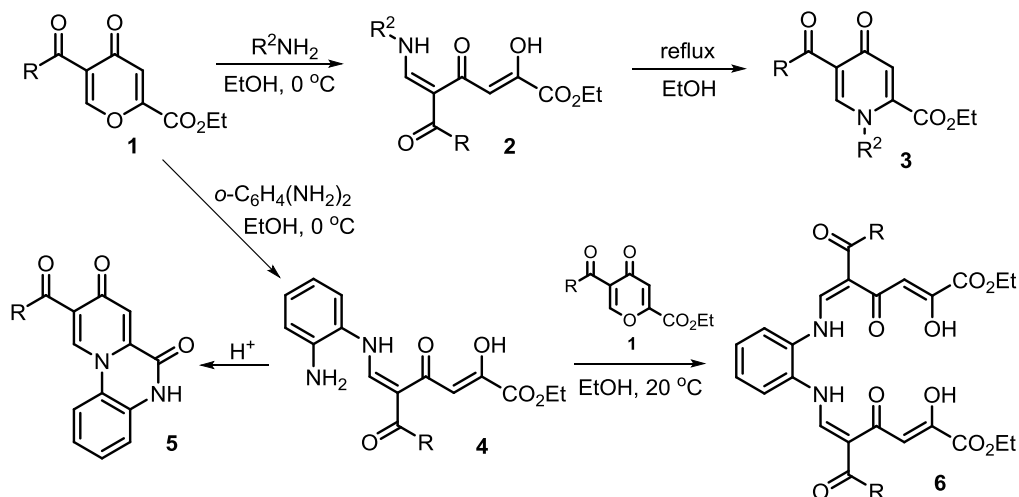
Стебеньков В.Д., Обыденнов Д.Л., Хамматова Л.Р., Сосновских В.Я.

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

4-Пироны представляют собой высокоактивные субстраты, которые являются удобными билдинг-блоками для синтеза разнообразных гетероциклов. Они могут также рассматриваться как скрытые тетракарбонильные соединения, поэтому их реакции, сопровождаемые раскрытием пиринового цикла, приводят к образованию различных поликарбонильных структур.

Показано, что взаимодействие эфиров 5-ацил-4-пирон-2-карбоновых кислот **1** с аминами протекает как атака по наиболее электрофильному атому С-6 с образованием енаминонов **2**, которые в дальнейшем легко подвергаются циклизации в соответствующие 4-пиридоны **3**.

Пироны **1** также взаимодействуют с *o*-фенилендиамином в эквимольном соотношении с образованием открыто-цепных соединений **4**, которые в кислой среде превращаются в пиридо[1,2-*a*]хиноксалин-6,8-дионы **5**. Соединения **4** способны реагировать еще с одной молекулой пирона **1** с образованием поликарбонильных бис-аддуктов **6**. Полученные поликарбонильные соединения **2**, **4** и **6** представляют интерес в качестве лигандов для синтеза комплексных соединений.



Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 18-73-00186.

КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПРИРОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ: СИНТЕЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Телегина А.А.^(1,2), Груздев Д.А.^(1,2), Левит Г.Л.⁽²⁾, Краснов В.П.^(1,2)

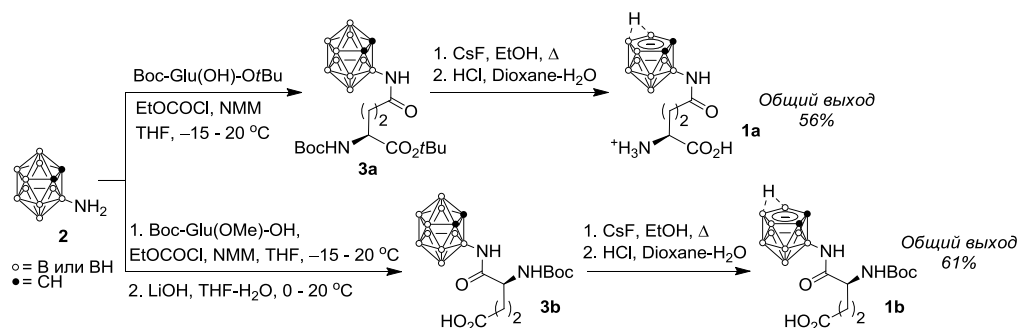
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Получение и исследование производных полиэдрических дикарба-клозо-додекаборанов и *нидо*-ундекаборанов (карборанов) на основе природных аминокислот является важным подходом к созданию новых агентов для борнейтронозахватной терапии (БНЗТ) раковых заболеваний [1]. Настоящая работа посвящена синтезу новых производных (*S*)-глутаминовой кислоты, содержащих фрагмент *нидо*-карборана.

(*Нидо*-карборан-3-ил)-(*S*)-глутамин (**1a**) получен нами в результате ацилирования 3-амино-клозо-карборана (**2**) *трет*-бутиловым эфиром *N*-Вос-(*S*)-глутаминовой кислоты по предложенной ранее методике [2] с последующей обработкой производного **3a** фторидом цезия и соляной кислотой. Для синтеза (*нидо*-карборан-3-ил)-(*S*)-изоглутамина (**1b**) использован подход, основанный на конденсации амина **2** с γ -метилловым эфиром *N*-Вос-(*S*)-глутаминовой кислоты с последующим омылением сложноэфирной группы. Деборирование и удаление Вос-группы соединения **3b** давало *нидо*-карборанил-аминокислоту **1b**.

На основе аминокислот **1a,b** возможно получение водорастворимых соединений, что делает их привлекательными для тестирования в качестве перспективных агентов для БНЗТ.



1. Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine / E. Hey-Hawkins, C. Viñas Teixidor (eds.). First Edition. Wiley, 2018. 496 p.

2. Gruzdev D.A., Levit G.L., Olshevskaya V.A., Krasnov V.P. // Russ. J. Org. Chem. 2017. V. 53. P. 769–776.

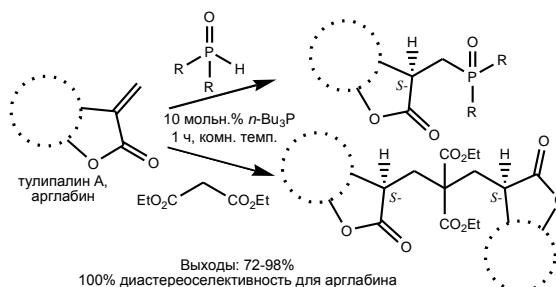
Работа выполнена в рамках тем Государственного задания АААА-А19-119012490007-8 и АААА-А19-119011790130-3.

ФОСФИН-КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ α -МЕТИЛЕН- γ -БУТИРОЛАКТОНОВ

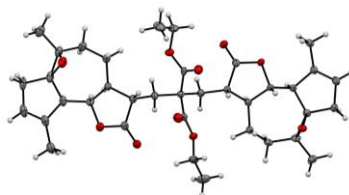
Хисамова Д.Р., Салин А.В.

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

α -Метилен- γ -бутиролактоны представляют собой обширный класс природных соединений, проявляющих разнообразную биологическую активность: противовоспалительную, противоопухолевую, противовирусную. Нами разработаны эффективные методы присоединения гидрофосфорильных соединений и диэтилмалоната к α -метилен- γ -бутиролактонам (тулипалину А, арглабину) в условиях органокатализа трибутилфосфином:



Реакции завершаются за один час при комнатной температуре, давая целевые продукты с высокими выходами. Строение соединений подтверждено методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , 2D ЯМР COSY, HSQC, HMBC, NOESY, ИК-спектроскопии, электроспрей масс-спектрометрии высокого разрешения. Абсолютная *S*-конфигурация новых стереоцентров в производных арглабина установлена с помощью рентгеноструктурного анализа (см. рисунок).



Геометрия в кристалле аддукта реакции арглабина с диэтилмалонатом

Исследованы цитотоксические свойства синтезированных соединений. Дибензилфосфонатное и диэтилмалонатное производные арглабина показали селективное действие в отношении раковых клеточных культур и низкую токсичность в отношении нормальных клеточных культур.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект 18-73-00018).

3-(АЛКИЛТИО)-9*H*-ИНДЕНО[1,2-*E*][1,2,4]ТРИАЗИН-9-ОНЫ В РЕАКЦИЯХ С 1,4-ДИПОЛЯМИ ХЬЮСГЕНА

Черепкова А.А., Кочнев И.А., Барков А.Ю.

Уральский федеральный университет

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

Реакции 1,4-диполярного циклоприсоединения с использованием 1,4-диполей Хьюсгена, которые легко можно получить из ароматических N-гетероциклов и электронодефицитных алкинов, являются одним из наиболее удобных маршрутов для синтеза новых гетероциклических систем.

В ходе исследований было найдено, что трехкомпонентная реакция S-алкилзамещенных триазинонов **1** с пиридином и ДМАД протекает стереоселективно и ведет к образованию единственного диастереомера диметил-(9*S*,9*a*'*R*)-3-(алкилтио)-9*a*'*H*-спиро[индено[1,2-*e*][1,2,4]триазин-9,2'-пиридо[2,1-*b*][1,3]оксазин]-3',4'-дикарбоксилата **2a-k** с хорошими выходами, стереохимия которых была установлена РСА. Было показано, что полученные аддукты **2a-k** могут вступать в реакцию Дильса-Альдера с малеинимидами (Схема 1).

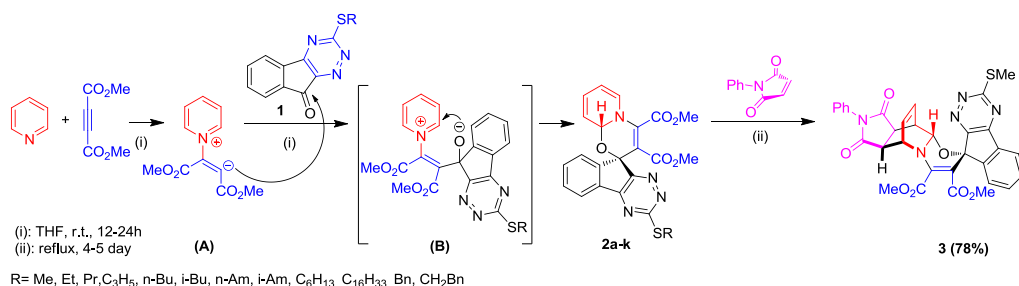


Схема 1 – Реакция 3-(алкилтио)-9*H*-индено[1,2-*e*][1,2,4]триазин-9-она с 1,4-диполями Хьюсгена и модификация полученного аддукта **2a**

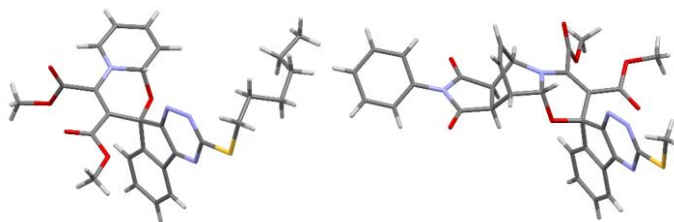


Схема 2 – Общий вид молекул **2f** и **3** по данным РСА

Строение полученных соединений подтверждено данными ¹H и ¹³C ЯМР и ИК спектроскопии, а также масс спектрами высокого разрешения.

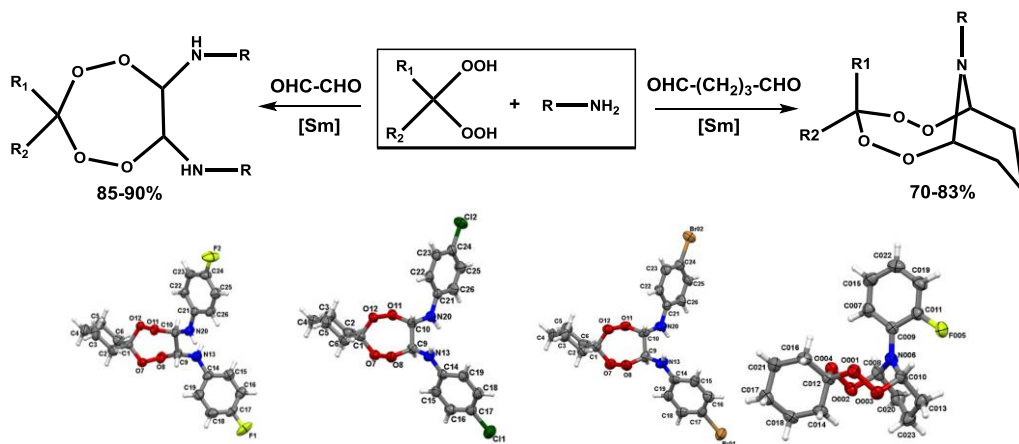
СИНТЕЗ МОНО- И БИЦИКЛИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ С УЧАСТИЕМ α,ω -ДИАЛЬДЕГИДОВ И ЛАНТАНИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Шангараев К.Р., Махмудиярова Н.Н., Ибрагимов А.Г.

Институт нефтехимии и катализа РАН

450075, г. Уфа, пр. Октября, д. 141

До недавнего времени химия циклических пероксидов была связана с выделением, идентификацией и синтезом встречающихся в природе пероксидных соединений. К одним из первых изученных циклических пероксидов следует отнести эргостерол, который впервые был получен перекисным окислением эргостерола и впоследствии выделен. Значительное ускорение в развитии химии циклических пероксидов произошло в результате признания их центральной роли в различных жизненно важных биологических процессах. В эти годы были получены мощные противомаларийные пероксиды: артемизинин, кардамон, а также треморгенный веррукулоген. Согласно литературным данным введение в циклопероксидный фрагмент гетероатома значительно повышает биологическую активность пероксидов. В развитие проводимых исследований по разработке новых подходов и методов синтеза гетероатомсодержащих пероксидов в настоящей работе обсуждаются реакции с участием α,ω -диальдегидов. Разработан эффективный метод синтеза новых тетраоксаспирододекандиаминов и тетраоксаспиробициклоалканов реакцией первичных ариламинов с *гем*-дигидропероксидами и α,ω -диальдегидами (oxalaldehyde, pentanedial) с участием лантанидных катализаторов. Предложен вероятный путь формирования тетраоксаспирододекандиаминов и тетраоксаспиробициклоалканов с участием образующихся в условиях реакции интермедиатных тетраоксаспироалкандиолов. Структуры кристаллических продуктов доказаны РСА.

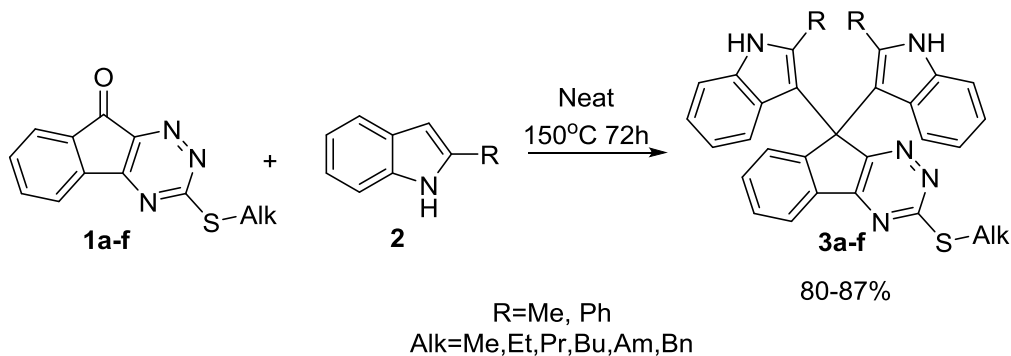


Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект РНФ 18-73-00014).

СИНТЕЗ 9,9-ДИ(1-ИНДОЛ-3-ИЛ)-3-(АЛКИЛТИО)-9H-ИНДЕНО[1,2-Е][1,2,4]ТРИАЗИНОВ*Агафонова В.А., Кочнев И.А., Черепкова А.А., Барков А.Ю.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Производные индола являются важнейшим классом гетероциклических соединений нашедших широкое применение в различных областях фармацевтики.

Например, в последнее время много внимания уделяется изучению биологической активности и способов получения дииндолилметана и его производных, что обусловлено их потенциальной противоопухолевой активностью, а так же легкостью получения[1].



Метод получения 9,9-ди(1-индол-3-ил)-3-(алкилтио)-9H-индено[1,2-е][1,2,4]триазинов

В данной работе предложен метод синтеза ранее неизвестных 9,9-ди(1-индол-3-ил)-3-(алкилтио)-9H-индено[1,2-е][1,2,4]триазинов **3a-f**, исключая использование растворителей и катализаторов, прямым сплавлением реагентов: индола **2** с 3-(алкилтио)-9H-индено[1,2-е][1,2,4]триазин-9-онами **1a-f**.

Реакция протекает при 150 °С в течении 72 часов с выходами целевых продуктов 80-87%.

Строение полученных соединений подтверждено методами ИК и ЯМР спектроскопии.

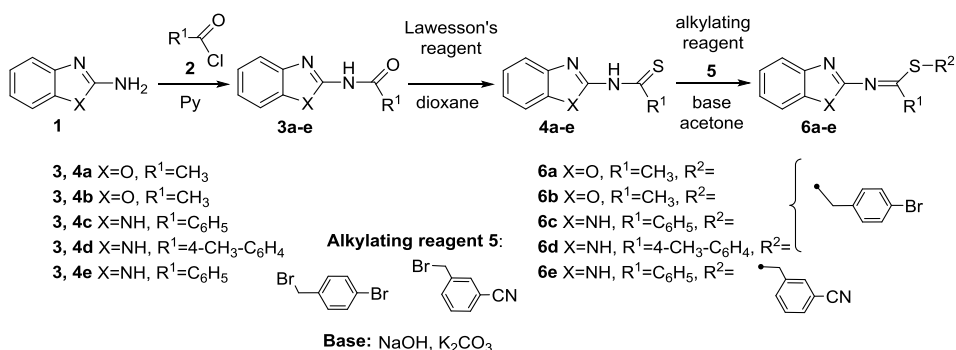
1. Khalafi-Nezhad A., Parhami A., Zare A. et.al. // Synthesis. 2008. V. 3. P. 617–621.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ТИОАМИДОВ БЕНЗИМИДАЗОЛЬНОГО (БЕНЗОКСАЗОЛЬНОГО) РЯДОВ

Безгина М.Д., Савельев Д.А., Галиева Н.А., Березкина Т.В., Бакулев В.А.

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

Тиоамиды и их производные являются полезными синтонами и реагентами в органической химии, широко применяются как строительные блоки для синтеза многих важных серосодержащих гетероциклов. Модификация тиоамидов, содержащих бензимидазольное(оксазольное) ядро, также может привести к образованию биологически активных соединений. Нами были исследованы различные подходы к реакции алкилирования по атому серы в молекулах тиоамидов. Полученные тионированием *N*-ациламинобензимидазолов(оксазолов) **3a-e** реактивом Лоуссона, тиоамиды **4a-e** реагируют с различными алкилирующими агентами в присутствии растворителя (см. схему):



Алкилирование тиоамидов

Была проведена оптимизация условий алкилирования (см. таблицу):

Тиоамид	Алкилирующий агент	Основание	Растворитель	Выход продукта 6
4b	4-бромбензилбромид	NaOH	Ацетон	40% (6b)
4c	CH ₃ I	KOH	Ацетон	0%
4d	4-бромбензилбромид	Et ₃ N	ДМФА	5% (6d)
4b	4-бромбензилбромид	K ₂ CO ₃	Ацетон	60% (6b)
4e	4-бромбензилбромид	K ₂ CO ₃	Ацетон	83% (6e)
4e	3-(бромметил)бензонитрил	K ₂ CO ₃	Ацетон	8% (6e)
4c	3-(бромметил)бензонитрил	K ₂ CO ₃	ДМФА	0%

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00161).

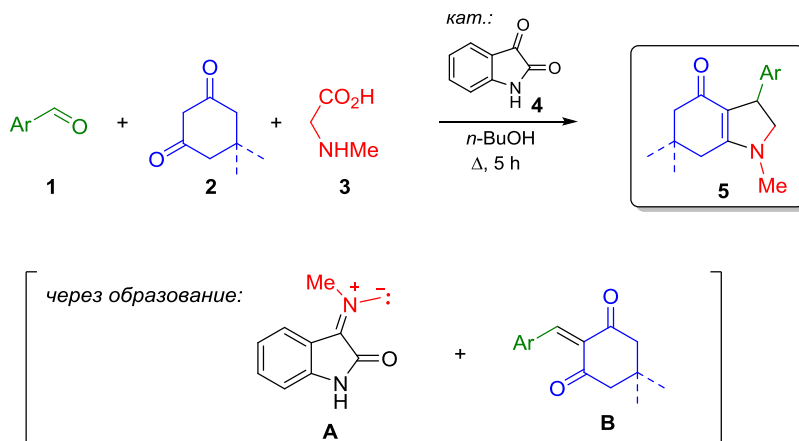
СИНТЕЗ 3-АРИЛ-1-МЕТИЛ-1,2,3,5,6,7-ГЕКСАГИДРО-4Н-ИНДОЛ-4-ОНОВ: НОВАЯ ДОМИНО-РЕАКЦИЯ СТАБИЛИЗОВАННОГО АЗОМЕТИН-ИЛИДА ИЗ САРКОЗИНА И ИЗАТИНА

Горбунова Е.В., Мошкин В.С., Сосновских В.Я.

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

Ранее нами было обнаружено, что саркозин в присутствии изатина может быть использован для введения метиламинометильного фрагмента в 4-арилденизоксазолон [1]. Вероятным интермедиатом этой реакции является стабилизированный азометин-илид **A**, а она, в свою очередь, – уникальным примером его использования в качестве синтетического эквивалента метиламинометильного аниона в протонной среде.

В продолжение этой работы мы нашли родственную трехкомпонентную реакцию между ароматическими альдегидами **1**, циклогексан-1,3-дионами **2**, саркозином **3** и изатином **4** (используемого в качестве катализатора), протекающую с образованием 3-арилпирролинов **5**. Ее ключевой стадией является перенос метиламинометильной группы от азометин-илида **A** в промежуточный электрофильный алкен **B**, сопровождающийся внутримолекулярной циклизацией в конечную пирролиновую структуру **5**.



1. Moshkin V.S., Martynov K.V., Sosnovskikh V.Y. Reinvestigation of the reaction between aromatic aldehydes, 3-phenyl-5-isoxazolone and sarcosine: Stabilized azomethine ylides as a synthetic equivalent of the methylaminomethyl anion // Tetrahedron Letters. 2020. V. 61. P. 151770.

НОВЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 2-АРИЛИДЕНТИАЗОЛА

Джуманиязов Т.Х., Елтышев А.К., Бельская Н.П.

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

В последние десятилетия дизайн и синтез π – функциональных материалов привлекает всё большее внимание при создании новых материалов для органической электроники и особенно таких направлений как органическая фотогальваника (OPVs) и органические светодиоды (OLED) [1,2].

Мы синтезировали ряд новых 2-арилидентиазолов, содержащих ароматические и гетероциклические фрагменты в 4 и 5 положениях тиазольного цикла (см. рисунок).

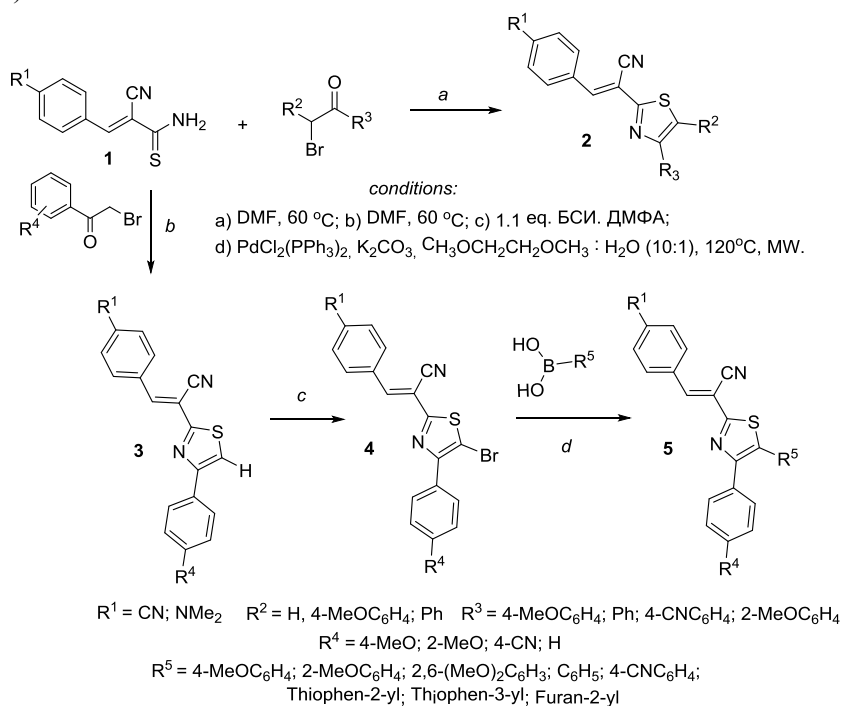


Схема синтеза

Строение полученных соединений подтверждены комплексом спектральных данных (ЯМР ¹H, ¹³C, масс-, ИК), изучены их фотофизические свойства.

1. Lin Y., Fan H., Li Y., Zhan X. // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 3087–3106.
2. Fan C., Zhu L., Jiang B. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 19134–19141.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 19-03-00720 А.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ КАРБОКСИЛАТОВ ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ

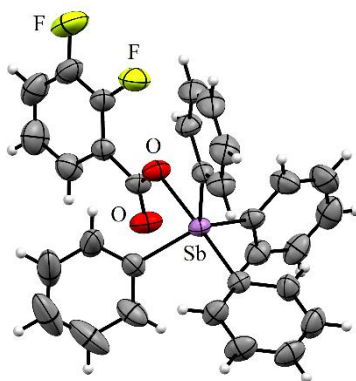
Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К.

Южно-Уральский государственный университет
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76

Карбоксилаты тетрафенилсурьмы являются одним из наиболее изученных классов органических соединений сурьмы(V), однако производные, в карбоксилатных лигандах которых присутствуют атомы фтора, изучены в незначительной степени.

Пентафторпропанат (**1**) и 2,3-дифторбензоат (**2**) тетрафенилсурьмы получены по реакции замещения между пентафенилсурьмой и карбоновой кислотой (1:1 мольн.) в смеси растворителей бензол–октан (5:1 объемн.) с выходом до 95%. Соединения идентифицированы методом рентгеноструктурного анализа.

По данным РСА, в молекулах карбоксилатов тетрафенилсурьмы атомы металла имеют искаженную координацию тригональной бипирамиды с атомом кислорода карбоксилатного и атомом углерода фенильного лигандов в апикальных позициях (см. рисунок).



Строение 2,3-дифторбензоата тетрафенилсурьмы (**2**)

Аксиальные заместители располагаются дальше от центрального атома, чем экваториальные. Атом сурьмы выходит из экваториальной плоскости [C_3] в сторону аксиального фенильного лиганда на 0,255 (**1**) и 0,215 (**2**) Å. Аксиальный угол OSbC составляет $178,20(12)^\circ$ в **1** и $177,90(5)^\circ$ в **2**. Экваториальные углы варьируют в пределах $113,48(13)^\circ$ – $122,64(13)^\circ$ (**1**), $113,15(8)^\circ$ – $129,38(9)^\circ$ (**2**). Интересно отметить, что со стороны внутримолекулярного контакта $Sb \cdots O=C$ располагается наибольший экваториальный угол. Расстояния $Sb \cdots O$ составляют 3,486(5) (**1**) и 3,189(2) (**2**) Å.

Формирование кристаллической структуры соединений обусловлено наличием водородных связей $H \cdots O=C$ и $CH \cdots \pi$ взаимодействий.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭТИЛЕНКАРБОНАТА И ОКСАЗОЛИДИНОНА В РЕАКЦИЯХ С АМИНАМИ

Звягинцева Е.С.^(1,2), Пестов А.В.⁽²⁾

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

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

Эфиры угольной кислоты – циклические карбонаты могут использоваться в качестве "зеленых" алкилирующих реагентов, а также являются сырьевой основой для получения поликарбонатов широкого назначения. Оксазолидиноны – циклические карбаматы, также производные угольной кислоты, слабо исследованы в качестве алкилирующих реагентов, но показывают высокий потенциал синтетических антибактериальных препаратов.

Данная работа посвящена изучению реакционной способности этиленкарбоната и оксазолидинона в реакциях с аминами.

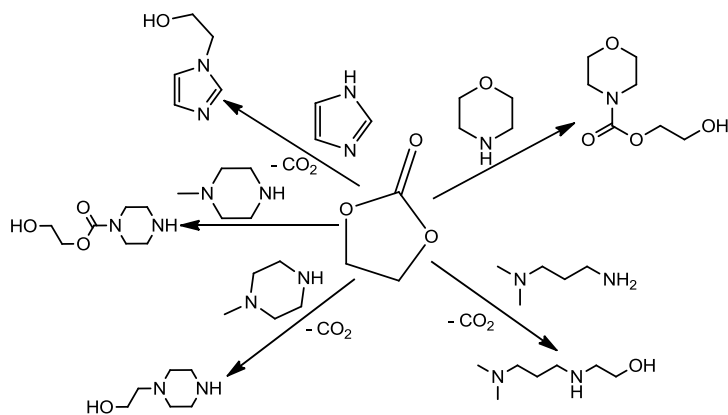


Схема 1 – Взаимодействие этиленкарбоната с N-нуклеофилами

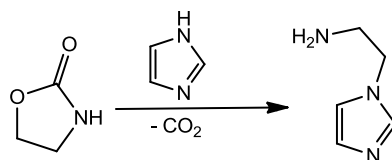


Схема 2 – Взаимодействие оксазолидинона с имидазолом

Взаимодействие этиленкарбоната и оксазолидинона с N-нуклеофилами осуществляли в толуоле, в диглиме с сильным основанием, в триглиме при кипячении с обратным холодильником. Полученные соединения выделяли перегонкой в вакууме. Состав и строение подтверждены данными элементного анализа, ИК-Фурье и ЯМР ¹H спектроскопии.

ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТАЛЯ ГЛИЦИДИДОВОГО АЛЬДЕГИДА

Казанцев Д.А.⁽¹⁾, Пестов А.В.^(1,2)⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

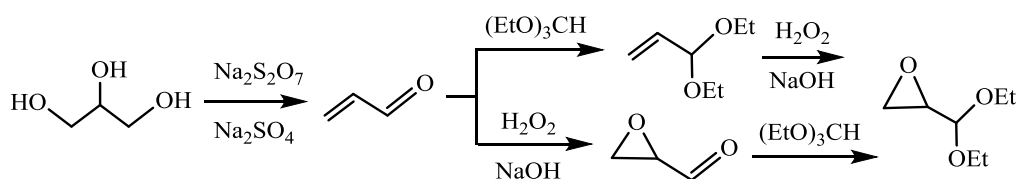
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Одним из перспективных направлений модификации полимерных материалов является сшивание цепей полимера. Сшивание значительно модифицирует свойства полимера: повышает его термостабильность и устойчивость к действию растворителей, а также позволяет создавать новые материалы. В качестве сшивающих агентов могут быть использованы производные акролеина – глицидиловый альдегид и его ацеталь. В данной работе разработан эффективный метод последовательного препаративного синтеза ацетала акролеина, глицидилового альдегида и его ацетала из коммерчески доступных веществ.

Первоначально акролеин, синтезированный по модифицированной методике, подвергали эпексидированию в известных условиях.



Второй сшивающий реагент синтезировали ацетализацией акролеина триэтилортоформиатом в этиловом спирте. Необходимость установки ацетальной защиты обусловлена проведением последующей реакции эпексидирования в щелочной среде.

Реакции установки и снятия ацетальной защиты протекает с удовлетворительным выходом: 79 и 91 % соответственно. В качестве ключевой реакции для сопоставления выходов целевого вещества при сравнительном анализе схем синтеза была выбрана реакция эпексидирования. Прямое эпексидирование акролеина не дало удовлетворительных результатов (выход 46%). Это может быть объяснено расходом пероксида водорода на превращение карбонильной группы в карбоксильную. Эпексидирование ацетала акролеина проходит с хорошим выходом (выход 72%). Таким образом, сравнительный анализ результатов проведения синтеза согласно обсуждаемым схемам показал, что наиболее подходящей для наработки сшивающего реагента является схема, использующая эпексидирование ацетала акролеина.

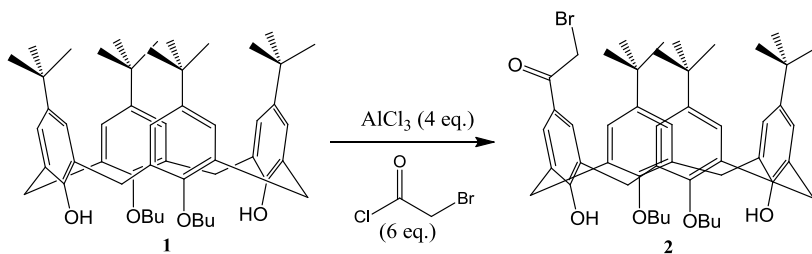
Дальнейшим направлением работы является попытки использование различных спиртов для получения ацетала (метанол, пропанол, этиленгликоль). Получаемый сшивающий агент будет использован для улучшения свойств полиаминов, на основе которых могут быть получены новые материалы.

**РЕАКЦИЯ ИПСО-АЦИЛИРОВАНИЯ
П-ТРЕТ-БУТИЛКАЛИКС[4]АРЕНОВ**

Крюков Д.М., Трушина Е.А., Прохорова П.Е.

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

Галогенацильные соединения интересны как полупродукты для дальнейшей модификации с образованием гетероциклических фрагментов по верхнему ободу макроцикла. Так, например, *n*-бромацетилфенол способен вступать в реакцию конденсации с 2-аминотиазолом, в результате которой образуется 5-фенилимодазо[2,1-*b*]тиазол [1]. Проведение подобных модификаций каликсареновом ряду перспективно для получения эффективных лигандов с хорошими рецепторными свойствами по отношению к ионам металлов. Однако, в литературе не описано прямых методов введения в молекулу каликсарена галогенацильного фрагмента, его получают в две стадии: ацилирование с дальнейшим бромированием ацильной группы. В данной работе была разработана и исследована реакция *ipso*-ацилирования каликс[4]арена в присутствии кислоты Льюиса с образованием продукта монозамещения **2**.



К раствору дизамещенного производного **1** в сухом дихлорметане при охлаждении прикапывали раствор хлорида алюминия и бромацетилхлорида в CH_2Cl_2 . Окончание реакции фиксировалось с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) по отсутствию исходного вещества в реакционной массе. В отличие от классических реакций ацилирования и галогенацилирования *de-tert*-бутилированных каликс[4]аренов, которые требуют тщательного контроля методом ТСХ для получения соединения нужной степени замещения, разработанная нами реакция протекает селективно с образованием продукта монозамещения. Стоит отметить, что наличие только одного активного фрагмента в структуре каликс[4]арена имеет преимущество в дальнейшей модификации перед соединениями большей степени замещения ввиду повышенной стерической доступности реакционного центра.

1. Bangade V.M., Reddy B.C., Thakur P.B. et al. // Tetrahedron letters. 2013. V. 54, I. 35. P. 4767.

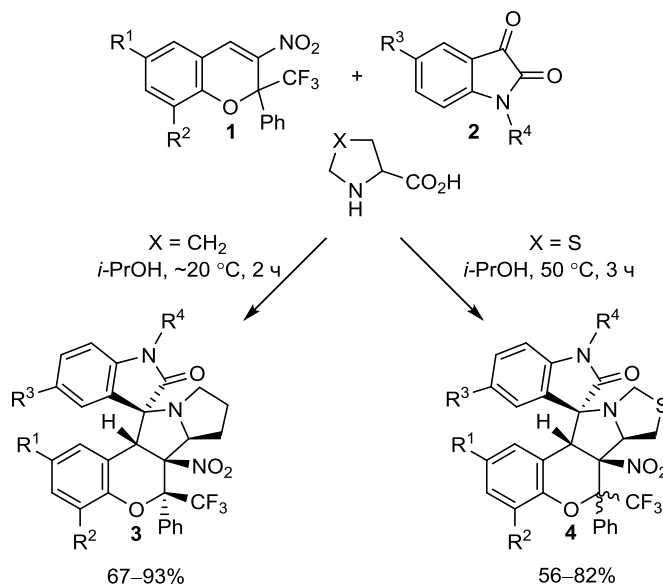
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, № 18-33-01131.

3-НИТРО-2-(ТРИФТОРМЕТИЛ)-2-ФЕНИЛ-2Н-ХРОМЕНЫ В РЕАКЦИЯХ С АЗОМЕТИН-ИЛИДАМИ ИЗ ИЗАТИНОВ И (ТИА)ПРОЛИНА

Леваков А.Ю., Кутяшев И.Б., Коротаев В.Ю., Сосновских В.Я.

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

1,3-Диполярное циклоприсоединение стабилизированных азометин-илидов, генерируемых *in situ* из изатинов **2** и пролина, к 2-(трифторметил)-2-фенил-3-нитро-2Н-хроменам **1** в изопропиловом спирте при комнатной температуре протекает стереоселективно и ведет к образованию гексагидро-6Н-спиро[хромено[3,4-а]пирролизин-11,3'-индолин]-2'-онов **3** с *цис*-расположением трифторметильной и нитрогруппы. Аналогичная реакция с участием илидов на основе тиапролина при 50 °С приводит к смесям примерно равных количеств *цис*- и *транс*-диастереомеров тетрагидро-6Н,9Н-спиро[хромено[3',4':3,4]пирроло[1,2-с]тиазоло-11,3'-индолин]-2'-онов **4**.



$R^1, R^2 = \text{H, Me, MeO, EtO, Br}$; $R^3 = \text{H, Me, Cl}$; $R^4 = \text{H, Me, Et, Bn, (CH}_2)_2\text{Ph}$

Стереохимия полученных продуктов подтверждена методами РСА и ЯМР.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 20-03-00716) и в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FEUZ-2020-0052).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ДИАЛКИЛКАРБОНАТОВ С ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОМ

Маленьких Н.А.^(1,2), Семенова А.М.⁽²⁾, Пестов А.В.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

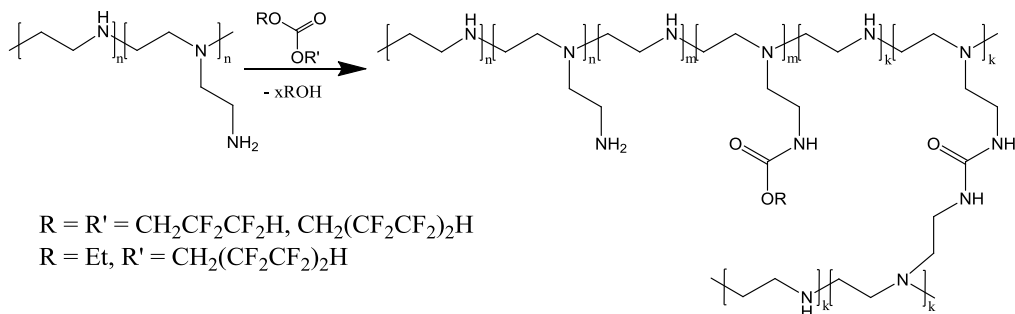
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Благодаря высокой химической активности органические карбонаты находят широкое применение в качестве алкилирующих и ацилирующих агентов низкомолекулярных соединений, а также эффективно вступают в реакции карбалкокислирования полимеров. Поскольку известно, что введение фтора в молекулы органических соединений оказывает существенное влияние на их физико-химические свойства, изучение реакционной способности фторированных диалкилкарбонатов для функционализации полимеров представляет большой интерес.

Исследована реакция карбалкокислирования фторсодержащих диалкилкарбонатов с полиэтиленполиамином с целью получения полимеров с карбонатной функцией в боковой цепи. В результате реакции получены полимеры со степенью карбалкокислирования 70-90%.



Для очистки продуктов использован метод переосаждения. Состав и строение полученных полимеров охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР ¹H спектроскопии и термогравиметрии с ИК идентификацией продуктов разложения. Из полученных в ходе эксперимента данных следует, что максимальная степень карбалкокислирования достигнута при использовании этил-2,2,3,3-тетрафторпропил карбоната.

В результате проведенных исследований установлено, что полиэтиленполиамин эффективно вступает в реакции карбалкокислирования с фторсодержащими диалкилкарбонатами.

**СИНТЕЗ 4-ПИРИДОНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ
ЭТИЛ 5-АЦИЛКОМАНОАТОВ
С ДИМЕТИЛАЦЕТАЛЕМ АМИНОАЦЕТАЛЬДЕГИДА**

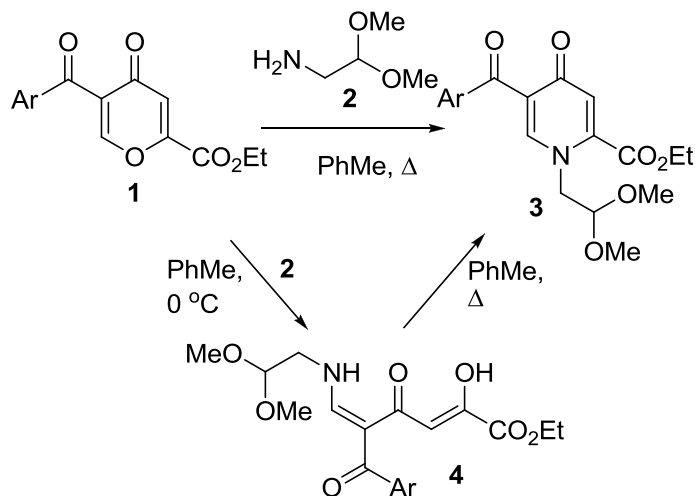
Михеева А.Д., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я.

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

В последнее время пристальное внимание исследователей уделяется полициклическим пиридонам как соединениям, проявляющим сильную противовирусную активность. К ряду таких соединений относятся современные ингибиторы ВИЧ-интегразы – биктегривир и долутегравир. Поэтому поиск удобных методов синтеза таких гетероциклических систем является важной и актуальной задачей.

В данной работе было изучено взаимодействие этил 5-ацилкоманоатов **1** с диметилацеталем аминоацетальдегида (**2**). Пироны **1** реагировали с амином **2** при кипячении в толуоле с образованием пиридонов **3** с выходами 42–73%. Интересно отметить, что нагревание в ацетонитриле понижало выход до 20%. Продукты были выделены с помощью флэш-хроматографии. При проведении реакции при комнатной температуре удается выделить открыто-цепные интермедиаты **4**, которые при нагревании легко подвергаются циклизации в соединения **3**.

Полученные продукты **3** содержат защищенную альдегидную группу и представляют дальнейший интерес для получения полициклических пиридонов.



Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 18-73-00186.

СИНТЕЗ 6-CF₃-2-АРИЛ-4-ПИРОНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

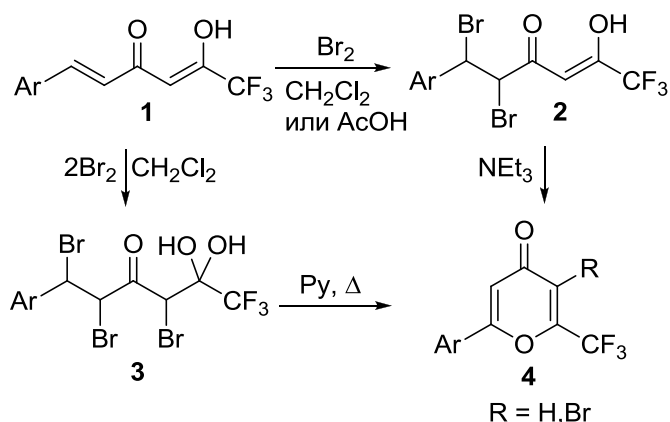
Наумов Н.А., Обыденнов Д.Л., Усачев С.А., Сосновских В.Я.

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

Поиск новых CF₃-содержащих билдинг-блоков является важной и актуальной задачей, так как они позволяют открыть доступ к разнообразным биологически активным структурам. Данная работа посвящена синтезу новых трифторметилированных 4-пиронов и исследованию их химических свойств.

Ендионы **1** представляют собой полифункциональные соединения, поэтому реакция с бромом может протекать как по двойной связи, так и дикетонному фрагменту. Было обнаружено, что при обработке одним эквивалентом брома образуется преимущественно дибромпроизводное **2**. Взаимодействие с избытком брома приводит к образованию гем-диола **3**.

Соединения **2** в присутствии триэтиламина подвергаются внутримолекулярной циклизации в CF₃-пироны **4**. Так как трибромпроизводные **3** в этих условиях дают бромзамещенные пироны **4** (R = Br) в следовых количествах, кипячение в пиридине позволило получить данные пироны с приемлемым выходом. Пироны **4** представляют дальнейший интерес для синтеза CF₃-содержащих гетероциклических структур как за счет реакций раскрытия цикла с N-нуклеофилами, так и путем модификации пиринового кольца.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 18-13-00186.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИСКУССТВЕННОГО ГРАФИТА

Новик А.О., Пыхова Н.В., Негуторов Н.В.

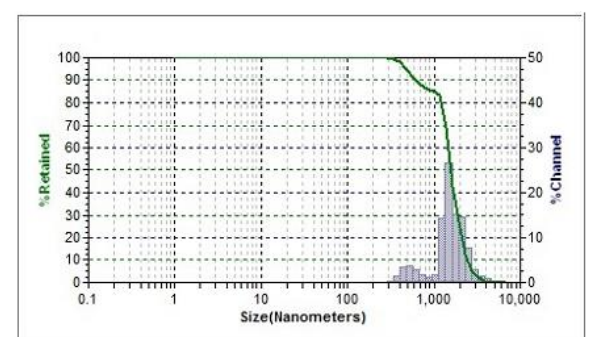
Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Для получения композиционных материалов необходимо создание однородной высокоструктурированной системы «материал – связующие». В качестве связующего использовали раствор каменноугольного пека в тетрагидрофуране. В качестве наполнителя искусственный графит с размером частиц 20 мкм. Свойства пека представлены в таблице (см. таблицу).

Свойства пека

Т разм, °С	Влага, %	Зола, %	α_1 , %	α_2 , %	Выход летучих в-в, %	Коксовый остаток, %
70	0,03	0,1	6	28	51	49

В работе изучали влияние дисперсности наполнителя на качество композиционного материала. Для этого производили ультразвуковое диспергирование наполнителя в интервале от 10 минут до 1 часа, с шагом в 10 минут. Размеры частиц диспергированного графита определяла на анализаторе частиц Microtrac Nanotrac Ultra. Результаты определения размера частиц графита измельченного в течение 50 минут представлены на рисунке (см. рисунок).



Время диспергирования 50 минут

Для ускорения взаимодействия связующего с наполнителем проводили ультразвуковую обработку наполнителя в растворе пека. Полученную массу отфильтровывали, сушили, прессовали образцы и обжигали в восстановительной атмосфере. Получили образцы с кажущейся плотностью от 1,55 – 1,86 г/см³.

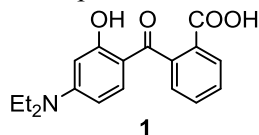
**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-(4-(ДИЭТИЛАМИНО)-2-ГИДРОКСИБЕНЗОИЛ)-
БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С СОЛЯМИ МЕДИ (II)***Нургалиев А.М.⁽¹⁾, Барабанов М.А.⁽²⁾, Пестов А.В.^(1,2)*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

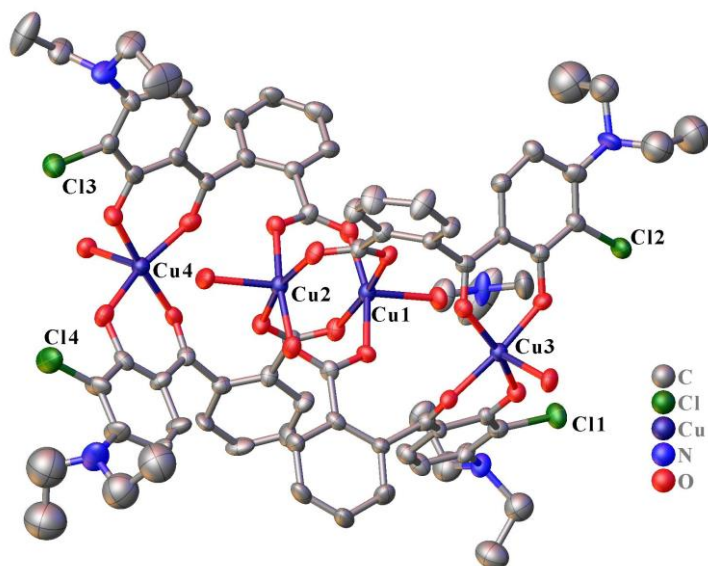
⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

В продолжение наших работ по синтезу и изучению 2-бензоилбензойных кислот, являющихся важными интермедиатами в производстве флуорановых красителей, установлено, что при взаимодействии натриевой соли 2-(4-(диэтиламино)-2-гидроксибензоил)бензойной кислоты **1** с солями меди (II) образуются комплексные соединения различного строения.



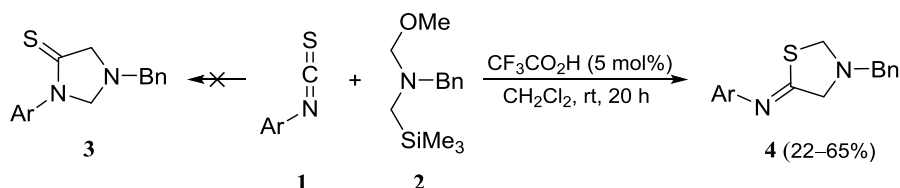
Так, нитрат меди (II) дает комплекс состава $C_{72}H_{76}Cu_4N_4O_{16} \cdot 2H_2O$, а реакция с хлоридом меди (II) неожиданно приводит к комплексному соединению состава $C_{72}H_{72}Cu_4N_4O_{16} \cdot 3H_2O \cdot 2DMF$, содержащему атомы хлора в молекуле лиганда в положении 3', которое является наиболее пространственно затрудненным. Хлорирование лиганда происходит также в метаноле и ацетонитриле.



Как было установлено нами ранее, 2-(4-(диэтиламино)-2-гидроксибензоил)бензойная кислота **1** может быть получена с хорошим выходом при кипячении фталевой кислоты и м-диэтиламинофенола в толуоле с насадкой Дина-Старка.

**РЕАКЦИЯ НЕСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ АЗОМЕТИН-ИЛИДОВ
С АРИЛИЗОТИОЦИАНАТАМИ***Осинцева А.П., Бувев Е.М., Мошкин В.С., Сосновских В.Я.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время азометин-илиды широко применяются для синтеза различных азаетероциклов, являющихся ключевым фрагментом природных и лекарственных соединений. Вследствие этого, изучение реакционной способности нестабилизированных азометин-илидов и хемоселективности их реакций представляет собой интересную фундаментальную задачу. Нами была исследована реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения нестабилизированных азометин-илидов, генерируемых различными методами, с арилизоотиоцианатами **1**, обладающими двумя возможными реакционными центрами, такими как C=N и C=S связи. Соответственно, можно было ожидать образования как имидазолидинового цикла **3**, так и тиазолидинового **4**.



Мы обнаружили, что реакция *N*-бензилазометин-илида, генерируемого из *N*-(метоксиметил)-*N*-(триметилсилилметил)бензиламина **2**, при катализе трифторуксусной кислотой приводит к образованию 3-бензил-*N*-арилтиазаолидин-5-иминов **4** с выходами 22–65%. Региостроение и конфигурация двойной связи полученных циклоаддуктов были установлены с помощью ИК, ЯМР ¹H–¹⁵N НМВС и ¹H–¹H NOESY спектров.

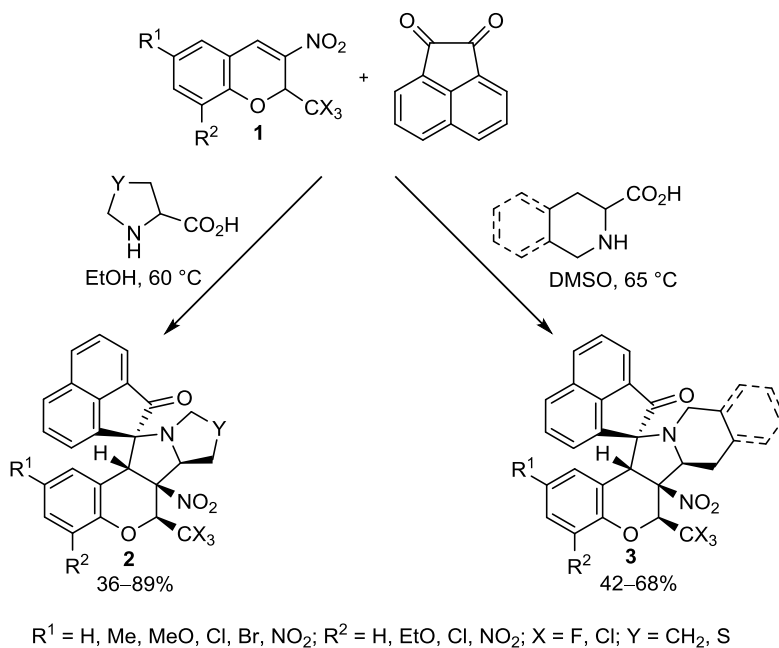
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00042.

**3-НИТРО-2-(ТРИГАЛОГЕНМЕТИЛ)-2H-ХРОМЕНЫ В РЕАКЦИЯХ
[3+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ С АЗОМЕТИН-ИЛИДАМИ
НА ОСНОВЕ АЦЕНАФТЕНХИНОНА
И ЦИКЛИЧЕСКИХ α -АМИНОКИСЛОТ**

Санников М.С., Кутяшев И.Б., Коротаев В.Ю., Сосновских В.Я.

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

Разработаны регио- и стереоселективные методы синтеза трифтор(трихлор)метилзамещенных спиро[аценафтилен-1,11'-хромено[3,4-*a*](тия)пирролизидин]-2-онов **2** и спиро[аценафтилен-1,12'-хромено[3,4-*a*]индолизидин]-2-онов **3**, основанные на трехкомпонентной реакции 3-нитро-2-трифтор(трихлор)метил-2H-хроменов **1** с азометин-илидами, генерируемыми *in situ* из аценафтенхинона и циклических α -аминокислот.



Стереохимия полученных продуктов подтверждена методом РСА.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 20-03-00716) и в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FEUZ-2020-0052).

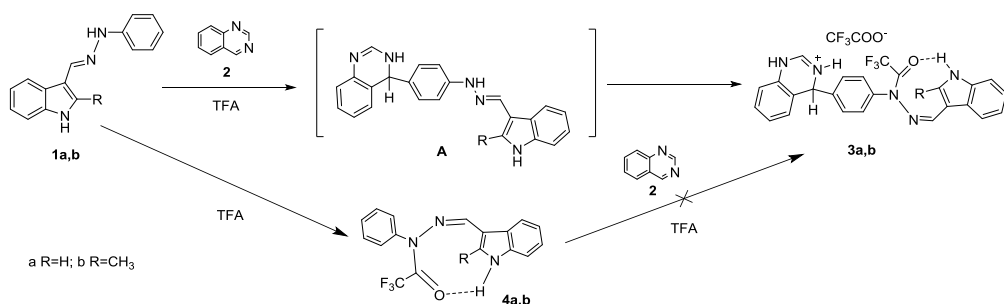
**ФЕНИЛГИДРАЗОНЫ ИНДОЛКАРБАЛЬДЕГИДОВ
КАК С-НУКЛЕОФИЛЫ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РЕАКЦИЯХ
СИНТЕЗА ТРИФТОРАЦЕТИЛЬНЫХ ГИДРАЗИДОВ ХИНАЗОЛИНА**

*Азев Ю.А., Коптяева О.С., Селиверстова Е.А., Ельцов О.С.,
Яковлева Ю.А., Цмокалюк А.Н., Ивойлова А.В.*

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

Поиск эффективных биологически активных соединений среди индол-содержащих производных хинаялина представляется перспективным, поскольку как хинаялиновое так и индольное ядра являются составными частями ряда важных природных соединений.

Нами обнаружено, что при нагревании гидrazонов **1a,b** с хинаялином **2** в трифторуксусной кислоте (TFA) образуются трифторацетогидразиды аддуктов хинаялина **3a,b**.



Существование водородной связи между кислородом карбонильной и протонном NH-групп индольного фрагмента аддуктов **3a,b** подтверждено в помощью спектров 2D ¹H-¹³C gHMBC. Образование такого же типа псевдоцикла с водородной связью обнаружено для гидразидов **4**, полученных при взаимодействии **1a,b** с TFA. Интересно, что гидразиды **4** при нагревании с хинаялином **2** в TFA не дают аддуктов **3**. Это свидетельствует о том, что присоединение гидразонов **1** к хинаялину **2** является первой стадией многокомпонентной реакции образования трифторацетогидразидов хинаялина **3**. Обсуждается механизм образования гидразидов **3** с изменением при этом *E*-конфигурации C=N связи гидразонов **1** на *Z*-конфигурацию для гидразидов **3**. Проведена оценка активности С-нуклеофильных центров для соединений **1** и **4** расчетными методами.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00727 мол_а).

**КАРБОКСИЭТИЛХИТОЗАН КАК РЕГУЛЯТОР
РОСТА И РАЗВИТИЯ РАСТЕНИЙ**

Тобышева П.Д.^(1,2), Рыбина Е.А.⁽¹⁾, Хамидуллина Л.А.^(1,2),
Черепанова О.Е.⁽³⁾, Пестов А.В.^(1,2)

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

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

⁽³⁾ Ботанический сад УрО РАН
620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, д. 202 а

Выращивание растительных культур требует использования регуляторов роста и развития, среди которых наиболее перспективным классом химических препаратов являются элиситоры.

Хитозан – природный полиаминосахарид, обладающий элиситорной активностью, то есть он не только регулирует рост и развитие растений, но и действует как иммуномодулятор, приводя к формированию устойчивости растений к патогенам и условиям абиотического стресса. Хитозан как биополимер нашел применение в таких областях промышленности, как производство биодобавок, функциональных продуктов питания и косметических средств, разработка сельскохозяйственных препаратов, сорбентов металлов и средств доставки лекарств, но его использование ограничено низкой растворимостью и большим по сравнению с производными сроком биodeградации. Функционализированные производные хитозана, содержащие фрагменты аминокислот, могут располагать более широким спектром действия: регуляция азотистого баланса и количества макроэлементов, доступных для биосинтеза, повышение активности ферментов и гормонов, усиление выработки вторичных метаболитов, улучшение минерального состава, стимулирующее действие в отношении полезных для растения микроорганизмов. Так, карбоксиэтилхитозан может рассматриваться как производное β-аланина и обладать улучшенными характеристиками благодаря участию аминокислоты β-аланина в защите растений от экстремальных температур, гипоксии, засухи, тяжелых металлов и биотических стрессов. Таким образом, целью данной работы является синтез и изучение росторегулирующих свойств карбоксиэтилхитозана, а также оценка механизма его элиситорной активности.

Для получения функционализированного хитозана использовали метод «синтез в геле», позволяющий в препаративных количествах эффективно нарабатывать функциональные производные заданного состава. Оценка росторегулирующей активности проводилась на таких видах лекарственных растений, как *Astragalus dasyanthus* и *Astragalus glycyphyllos*. Эксперименты осуществлялись в условиях *in vitro* на питательной среде Мурасиге-Скуга с получением как семян, так и каллусных культур клеток. Оценивались следующие признаки: скорость прорастания, всхожесть семян, а также количество, размеры, тип клеток, участвующих в образовании центров роста каллусов.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ГЛИЦЕРОЛАТА ЖЕЛЕЗА (III)*Томилов В.Л.⁽¹⁾, Никитина Е.Ю.⁽²⁾, Хонина Т.Г.⁽²⁾*⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

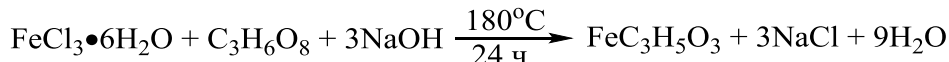
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

Известны кристаллические глицеролатные комплексы различных металлов, в частности, глицеролат железа. Его используют в качестве прекурсора для получения ферромагнитных наночастиц оксида железа [1], в качестве катализатора получения биодизельного топлива [2], а также в биомедицинских целях [3]. Глицеролат железа получают окислительно-восстановительным взаимодействием оксидов, гидроксидов или солей двух- или трёхвалентного железа с глицерином [4–6]. В основном используют оксалаты железа; синтезы из хлоридов и сульфатов были безуспешными. Состав и структура глицеролата железа однозначно не установлена. В основном, предлагаются формулы: $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)$ [4] (база данных РФА, № 00-025-1983) и $\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_4$ [5]; при этом, индивидуальные глицеролат железа II и III выделены не были.

Нами разработан метод синтеза глицеролата железа (III) с количественным выходом из FeCl_3 и глицерина в присутствии эквивалентного количества щелочи:



Полученный продукт охарактеризован методами элементного анализа, РФА, мессбауэровской и ИК спектроскопии.

В работе также проведено сравнение активности солей железа II и III – оксалатов, ацетатов и хлоридов – при взаимодействии с глицерином в различных условиях: при 240 °С и в присутствии щёлочи при 150–180 °С. Выявлены структурные особенности полученных продуктов, установлен химизм процесса.

1. Bartůněk V., Průcha D., Švecová M. et al. // Mater. Chem. and Phys. 2016. № 180. P. 272–278.

2. Lau P.-C., Kwong T.-L., Yung K.-F. // Sci. Rep. 2016. № 6.

3. Prodan A.M., Beuran M., Turculeț C.S. et al. // Rom. Biotechnol. Lett. 2018. № 23. P. 13901–13908.

4. Radoslovich E.W., Raupach M., Slade P.G. et al. // Austral. J. Chem. 1970. № 23. P. 1963–1970.

5. Fuls P.F., Rodrique L., Fripiat J.J. // Clays Clay Miner. 1970. № 18. P. 53–62.

6. Bruylants P., Munaut A., Poncellet G. et al. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1980. № 42. P. 1603–1611.

Работа выполнена в соответствии с темой Государственного задания (№ АААА-А19-119011790134-1).

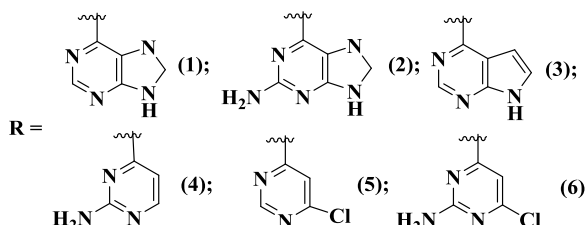
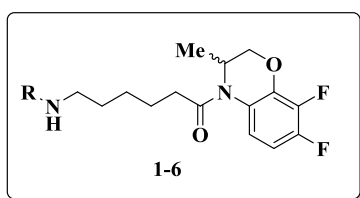
РАЗДЕЛЕНИЕ РАЦЕМИЧЕСКИХ КОНЬЮГАТОВ 3,4-ДИГИДРО-3-МЕТИЛ-7,8-ДИФТОР-2*H*-[1,4]БЕНЗОКСАЗИНА С ПРОИЗВОДНЫМИ ПУРИНА И ПИРИМИДИНА МЕТОДОМ ВЭЖХ НА ХИРАЛЬНЫХ СТАЦИОНАРНЫХ ФАЗАХ

Тумашов А.А.^(1,2), Мусяк В.В.⁽¹⁾, Воздвиженская О.А.⁽¹⁾, Левит Г.Л.⁽¹⁾, Краснов В.П.^(1,2)

⁽¹⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

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

Поиск новых соединений, обладающих высокой противомикробной и противовирусной активностью, несомненно является актуальной задачей. Известно, что лекарственные препараты на основе производных пурина и пиримидина широко используются в настоящее время для терапии вирусных и ряда других заболеваний. Ранее в ряду конъюгатов пурина с гетероциклическими аминами нами было обнаружено производное (*RS*)-3,4-дигидро-3-метил-7,8-дифтор-2*H*-[1,4]бензоксазина **1** (рис. 1), проявляющее высокую активность в отношении вируса герпеса простого типа 1. С целью создания эффективных лекарственных средств и выявления связей «структура–активность» был синтезирован ряд структурных аналогов данного соединения **2-6**, содержащих фрагменты 2-аминопурина, деазапурина и замещённых пиримидинов (см. рисунок).



Конъюгаты пурина и его структурных аналогов
с (*RS*)-3,4-дигидро-3-метил-7,8-дифтор-2*H*-[1,4]бензоксазином

Поскольку биологическая активность хиральных соединений существенно зависит от их пространственной конфигурации, необходима разработка методов контроля энантиомерной чистоты соединений. В настоящей работе методом обращенно-фазовой ВЭЖХ на хиральных неподвижных фазах “Kromasil 5-Cellucoat” и “(S,S)-Whelk-O1” в системах MeCN–H₂O и MeOH–H₂O, соответственно, были успешно разделены рацемические конъюгаты **1-3**, **5,6**. Для соединения **4** условия разделения найти не удалось.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 19-13-00231.

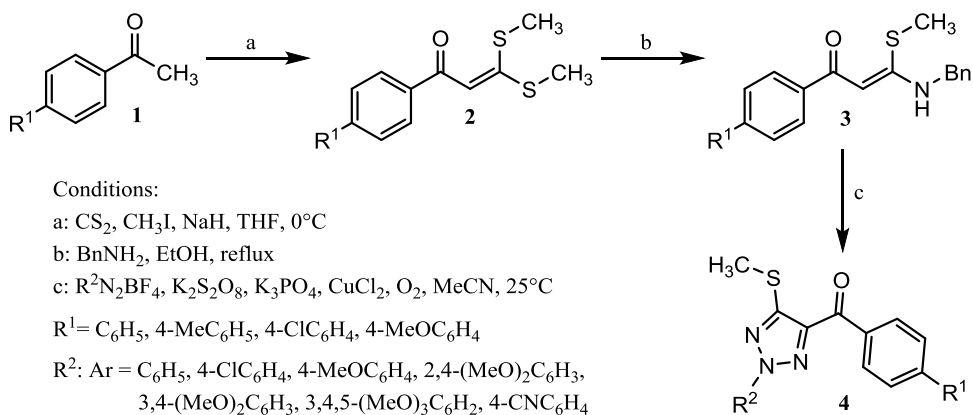
СИНТЕЗ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 4-АРОИЛ-5-МЕТИЛТИО-2-АРИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ

Фомин Т.О., Сафронов Н.Е., Красильников В.А., Бельская Н.П.

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

В настоящее время азотсодержащие гетероциклические соединения нашли широкое применение в фармацевтике, агрохимии, функциональных материалах и координационной химии [1]. Производные 1,2,3-триазолов проявляют различные виды биологической активности, а также являются фотоактивными веществами, представляющими интерес в связи с их возможным применением для биовизуализации, при получении OLEDs и хемосенсоров [2].

В продолжение наших исследований [3] по синтезу и изучению оптических свойств 2-арил-5-амино-1,2,3-триазолов, мы получили 4-ароил-5-метилтио-2-арил-1,2,3-триазолы **4** из коммерчески доступных ацетофенонов **1** (см. схему).



Синтез 4-ароил-5-метилтио-2-арил-1,2,3-триазолов

Особенности спектров поглощения и эмиссии соединений **4** были изучены экспериментальным (спектральным) методом.

1. Chen Z.K., Liu Z.B., Cao G. et al. Recent Advances in Multicomponent Synthesis of 1,4,5-Trisubstituted 1,2,3-Triazoles // *Adv. Synth. Catal.* 2017. V. 359. P. 202–224.

2. Dehaen W., Bakulev V.A. *Chemistry of 1,2,3-triazoles*. Springer, Cham, 2015. P. 378

3. Gavlik K.D., Sukhorukova E.S., Shafran Y.M. et al. 2-Aryl-5-amino-1,2,3-triazoles: New effective blue-emitting fluorophores // *Dyes and Pigments*. 2017. V. 136. P. 229–242.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ, проект № 20-13-00089.

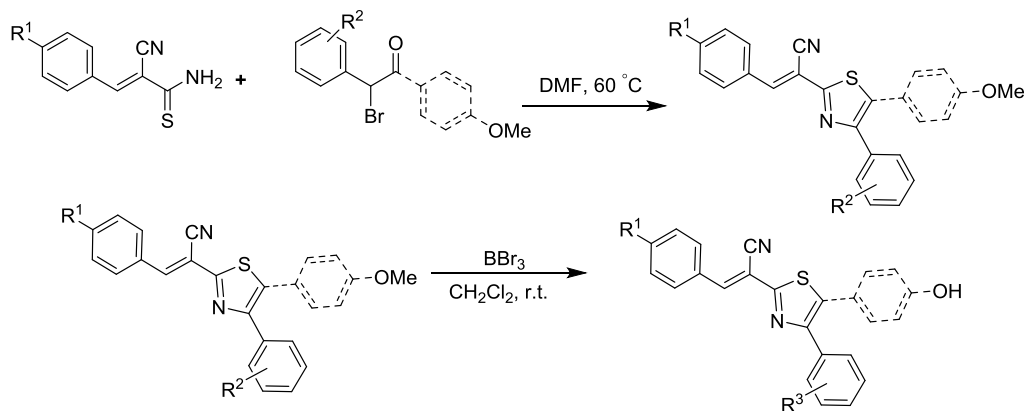
СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИАРИЛ ТИАЗОЛОВ

Чернышева Н.В., Елтышев А.К., Бельская Н.П.

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

Большой интерес к флуоресцентным красителям обусловлен разнообразием направлений использования этих соединений. На их основе создаются сенсоры, оптоэлектронные устройства, OLEDы и лазеры [1, 2]. Важными характеристиками веществ-кандидатов являются термо- и фотостабильность, высокие значения квантового выхода, а также хорошая биосовместимость и наличие специфических центров взаимодействия для ковалентного и нековалентного связывания.

Мы синтезировали ряд новых 2-стирилтиазолов, содержащих гидроксигруппу в ароматических фрагментах в 4 и 5 положениях тиазольного кольца (см. рисунок).



R¹ = EWG, EDG R² = 4-MeO, 2-MeO R³ = 4-HO, 2-HO

Схема синтеза

Получена серия новых производных тиазола. Структуры соединений подтверждены комплексом спектральных данных (ЯМР ¹H, ¹³C, масс-, ИК), изучены их фотофизические свойства и чувствительность к микроокружению.

1. Sun H., Sun W.-H., Jiang Y. et al. // *Dyes and Pigm.* 2020. V. 173. P. 107938.
2. Samal M., Valligatla S., Saad N.A. et al. // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 11025–11028.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ, проект № 20-13-00089.

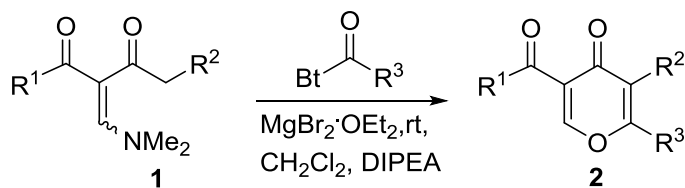
ИЗУЧЕНИЕ АЦИЛИРОВАНИЯ ЕНАМИНОДИОНОВ С ПОМОЩЬЮ АЦИЛБЕНЗОТРИАЗОЛОВ

Ширинкин А.С., Викторова В.В., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я.

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

Енаминодионы являются удобными билдинг-блоками для конструирования различных молекул. При этом конденсация Кляйзена этих субстратов является удобным методом для получения 4-пиронов, но в присутствии сильных оснований часто протекает с низкой эффективностью и осложняется побочными реакциями.

В данной работе было исследовано ацилирование енаминодионов **1** с помощью разнообразных ацилбензотриазолов в условиях «мягкой енолизации» и установлены границы применимости этого превращения. Было выявлено, что сильно влияет природа заместителя R^2 : наиболее высокие выходы получены для ВпО-замещенных енаминодионов **2**, тогда в случае $R^2 = \text{Me}$ образование продукта не было зафиксировано. Также удалось вовлечь в данную реакцию енаминодионы, полученные из ацетоуксусного эфира ($R^1 = \text{OEt}$), что открывает доступ к производным 4-пирон-3-карбоновой кислоты **2**, которые являются важными субстратами для введения фрагмента дикетокислоты в разные классы соединений.



$R^1 = \text{Ph, OEt, R}^2 = \text{H, Me, OBn}$

$R^3 = \text{Ph, 4-ClC}_6\text{H}_4, \text{3-MeOC}_6\text{H}_4, \text{4-ClC}_6\text{H}_4, \text{2-furyl}$

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 18-73-00186.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ МЕДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ЕНАМИНОКЕТОНОВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Эдилова Ю.О.^(1,2), Кудрякова Ю.С.⁽¹⁾, Бургарт Я.В.⁽¹⁾,
Салютин В.И.⁽¹⁾, Бажин Д.Н.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Институт органического синтеза УрО РАН

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

⁽²⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

Енаминокетоны являются удобными лигандами для построения разнообразных металлосодержащих соединений, обладающих магнитными, люминесцентными и каталитическими свойствами. Используя трифторсодержащие алкоксиеноны (**1**) и этил-2-этоксиметил-4,4,4-трифтор-3-оксобутаноат (**2**) в реакции с аминокетолом нами были получены новые функциональные енаминокетоны **3** (см. рис. 1). Установлено, что соединения **3** образуют полиядерные медные(II) комплексы (см. рис. 2).

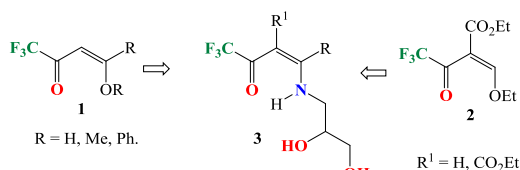


Рис. 1. Структуры алкоксиенонов и енаминокетонов

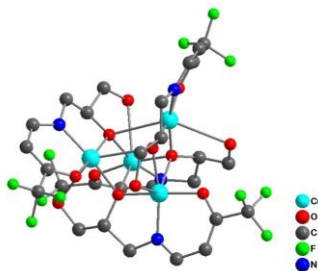


Рис. 2. Молекулярная структура одного из комплексов (атомы водорода не показаны)

Нами исследованы каталитические возможности полученных медных комплексов в реакциях С-Н функционализации на примере окисления циклогексана. Обнаружено, что под действием 40%-ной перекиси водорода в присутствии каталитических количеств одного из полученных комплексов циклогексан подвергается превращению до циклогексанона и циклогексанола в мягких условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-1453.2019.3.

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ САМОАГРЕГАЦИИ
(ГЕТЕРО)АРОМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ
МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР**

Яковлева Ю.А.⁽¹⁾, Ельцов О.С.⁽¹⁾, Евстигнеев М.П.⁽²⁾,

Лантушенко А.О.⁽²⁾, Кожевников В.Н.⁽³⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

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

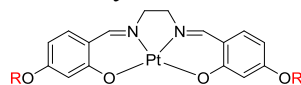
⁽²⁾ Севастопольский государственный университет

299053, г. Севастополь, ул. Университетская, д. 33

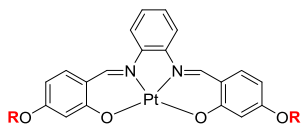
⁽³⁾ Университет Нортумбрии

NE1 8ST, Ньюкасл-апон-Тайн, Великобритания

Фотоактивные комплексы платины Pt(II) являются ярким примером, который демонстрирует прямую взаимосвязь степени агрегации с люминесцентными свойствами, используемыми для создания высокоэффективных органических светоизлучателей.



R: -C₇H₁₅ (1)
-C₁₂H₂₅ (2)



R: -C₇H₁₅ (3)
-C₁₂H₂₅ (4)

В данной работе количественная оценка процессов агрегации для исследуемых комплексов **1-4** была проведена в ходе одномерных экспериментов ЯМР на ядрах ¹H и ¹⁹⁵Pt и протонной диффузионно-упорядоченной спектроскопии (DOSY).

В ходе исследований применялся метод разбавления, т.е. производилось наблюдение за сигналами протонов и платины в зависимости от различной концентрации образцов. Сравняя полученные результаты констант агрегации по двум ядрам (см. таблицу), метод спектроскопии ЯМР ¹⁹⁵Pt также можно считать универсальным методом для изучения самоагрегации платиновых комплексов.

Рассчитанные параметры агрегации для комплексов **1-4**

№ комплекса	Константа агрегации по ядрам ¹ H, K(¹ H), M ⁻¹	Константа агрегации по ядрам ¹⁹⁵ Pt, K(¹⁹⁵ Pt), M ⁻¹
1	33±2	22
2	51±3	60
3	12±1	8
4	17±1	13

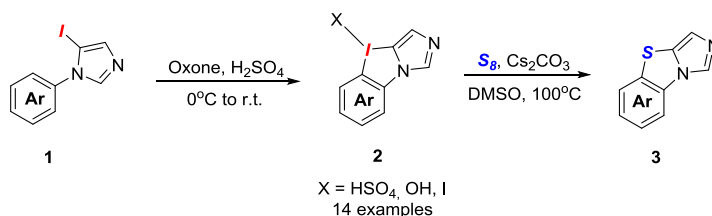
Результаты по влиянию удлинения алифатической цепи в структуре изучаемых комплексов **1-4** на величину константы агрегации **K** имеют вполне предсказуемый тренд, а именно, в обеих парах комплексов **1-2** и **3-4** наблюдается существенное увеличение **K** при сохранении профиля экранирования протонов. Агрегация характеризуется экранированием протонов и деэкранированием атома платины в составе димеров. Это указывает на стэкинг-тип агрегатов в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-03-00232.

НОВЫЕ ИМИДАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ ИОДОНИЕВЫЕ СОЛИ – ПУТЬ К ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ СИСТЕМАМ*Антонкин Н.С., Власенко Ю.А., Постников П.С.*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30

На сегодняшний день в разработку новых подходов к синтезу полианнелированных гетероциклических соединений вовлечено все больше научных коллективов, что обусловлено развитием органической электроники, в материалах для которой данные структуры находят большое применение: в материалах для солнечных панелей [1] и LED [2]. Кроме того, подобные фрагменты являются строительными блоками новых лекарственных субстанций [3]. А исследования циклических иодониевых солей, в качестве наиболее общих прекурсоров для конструирования различных гетероциклов значительно расширило возможности химиков в этой области [4]. Однако слабо изучены остаются синтетические подходы к полианнелированным системам, в структуре которых находится несколько гетероатомов, при этом именно полигетероциклические соединения представляют особый интерес для областей, упомянутых выше.

В данной работе нами был разработан метод получения новых имидазолсодержащих циклических иодониевых солей **2** окислением 1-арил-5-иодоимидазолов **1** доступной и безопасной системой $H_2SO_4/Oxone^{\text{®}}$. Вместе с тем, была показана возможность их трансформации в поликонденсированные тиазолы **3** (см. рисунок).



Метод получения тиазолов **3** через образование гетероциклических циклических иодониевых солей **2**

1. Chen X., Liu H., Xia L. et al. // Chem. Commun. 2019. V. 55. P. 7057–7060.
2. Chen W.C., Zhu Z.L., Lee C.S. // Adv. Opt. Mater. 2018. V. 6. P. 1–43.
3. Kamal A., Syed M.A.H., Mohammed S.M. // Expert Opin. Ther. Pat. 2015. V. 25. P. 335–349.
4. Grelier G., Darses B., Dauban P. // Beilstein J. Org. Chem. 2018. V. 14. P. 1508–1528.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ, проект № 17-73-20066.

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ
НА ОСНОВЕ ГИДРАЗОНА ВАНИЛИНА***Базутин А.С.*Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Гидразон 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида (ванилина) является одним из исходных веществ для получения азотсодержащего лиганда 1-фенил-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5-(2,4-динитрофенил)формаза. Формазаы содержат структурный фрагмент $-N=N-C=N-NH-$, где π -электроны кратной связи и р-электроны неподеленной пары атомов азота обуславливают донорные свойства и их способность образовывать различные производные, например, комплексные соединения с металлами. Это свойство применяется в аналитической химии для обнаружения металлов, а также для экстракции металлов. Комплексы формазапов являются хорошими водо- и светостойкими красителями, что обеспечивает их применимость в текстильной промышленности. А также формаза-наты металлов используют в качестве катализаторов и компонентов оптических регистрирующих сред. Представленная работа посвящена получению 1-фенил-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5-(2,4-динитрофенил)формазаната меди (II).

Взаимодействием 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином получен фенилгидразон альдегида. На следующем этапе синтеза был получен азотсодержащий лиганд путём азосочетания фенилдиазоний хлорида с 2,4-динитрофенилгидразоном ванилина. Реакцию проводили в метаноле в присутствии гидроксида натрия NaOH и карбоната натрия Na_2CO_3 (pH = 9) при температуре 2-3 °C и постоянном перемешивании в течении 1,5 часов. Третий этап состоял в получении комплекса двухвалентной меди смешением спиртового раствора 1-фенил-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5-(2,4-динитрофенил)формаза с водным раствором сульфата меди (II) $CuSO_4$.

Полученное соединение представляет собой мелкокристаллическое вещество темно-фиолетового цвета. Строение, растворимость и температура плавления исследуются.

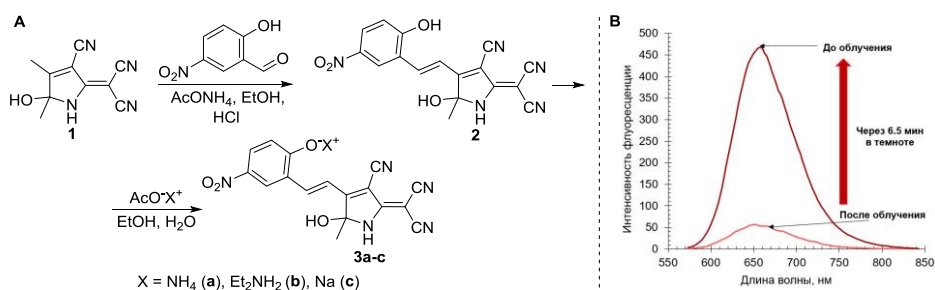
СИНТЕЗ ОБРАТНЫХ ФОТОХРОМОВ НТСР-РЯДА С ФОТОРЕГУЛИРУЕМЫМИ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Беликов М.Ю., Иевлев М.Ю., Миловидова А.Г., Литин К.В.

Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, пр. Московский, д. 15

Поиск новых групп фотохромных соединений, для которых возможно фотопереключение флуоресцентных свойств, является актуальной научной областью. Такие соединения могут найти применение, например, при визуализации биологических процессов.

В данной работе представлены первые результаты поиска флуоресцентных обратных фотохромов среди соединений гидрокситрицианопиррольного (НТСР) ряда. На начальном этапе взаимодействием НТСР **1** с 5-нитросалициловым альдегидом получен хромофор **2**. Его дальнейшее взаимодействие с различными ацетатами привело к образованию солей **3а-с** (рисунок, А). Наличие фенолятного фрагмента в структурах **3** согласно литературным данным может придавать подобным соединениям флуоресцентные свойства.



Синтез хромофоров **3а-с** (А) и спектры флуоресценции соединения **3а** ($C = 2.5 \times 10^{-5}$ М в ДМСО) до и после облучения (В)

Выяснено, что полученные соли **3** проявляют флуоресцентные свойства в растворе. При этом интенсивность флуоресценции существенно снижается в ходе облучения растворов видимым светом. Так, например, после облучения раствора соединения **3а** в ДМСО эмиссионный пик при 659 нм теряет 89% от своей исходной интенсивности (рисунок, Б). При этом после прекращения облучения интенсивность полностью восстанавливается за 6.5 минут. Процесс является циклическим и может быть повторен неоднократно.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о перспективности поиска среди фотохромов с полинитрильным акцептором новых фотопереключаемых флуорофоров с легко настраиваемыми физическими свойствами.

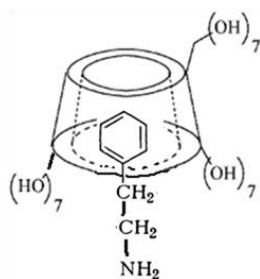
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 18-73-10065).

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ИНКАПСУЛЯЦИЯ ФЕНИЛЭТИЛАМИНА ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

Вайсман В.О., Сулягин А.А.

Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 69

2-фенилэтиламин – вещество класса биогенных аминов, известное как стимулятор активности головного мозга. Через активацию рецептора TAAR-1, он способствует высвобождению нейротрансмиттеров (дофамин, норадреналин, ацетилхолин, сератонин), вызывающих у человека эмоциональные изменения. В связи с этим данный препарат используют в медицине при лечении ряда поведенческих расстройств, сексуальной зависимости, наркозависимости и алкоголизма. В то же время, оказывая стимулирующее и регулирующее воздействие, сам фенилэтиламин характеризуется коротким временем жизни в организме. Под действием моноаминоксидазы он быстро дезаминируется (период полураспада составляет 5-10 мин), что может значительно снижать эффективность действия экзогенного препарата. Можно предположить, что увеличение устойчивости вещества и продление времени его действия может быть достигнуто путем молекулярной инкапсуляции в полость молекулы – контейнера, которая будет защищать амин от деструктивного действия фермента. В качестве контейнера может быть использована молекула β -циклодекстрина, хорошо зарекомендовавшего себя для подобных целей (см. рисунок):



Предполагаемая структура комплекса фенилэтиламина и циклодекстрина

Для получения соединения включения к фенилэтиламину прибавляли водный раствор β -циклодекстрина в мольных соотношениях циклодекстрин : амин 1:1. Суспензию перемешивали 12 часов при комнатной температуре. Продукт высаживали ацетоном, осадок отделяли центрифугированием, промывали ацетоном и сушили при 120⁰С в течение 24 часов. В спектре ¹Н соединения присутствовали сигналы протонов циклодекстрина и фенилэтиламина, что свидетельствует о протекании молекулярного связывания. Анализ интегральных интенсивностей протонов С¹-Н циклодекстрина и протонов аминогруппы показывает, что в связанную форму перешло 65% амина (соотношение циклодекстрин : амин 3:2).

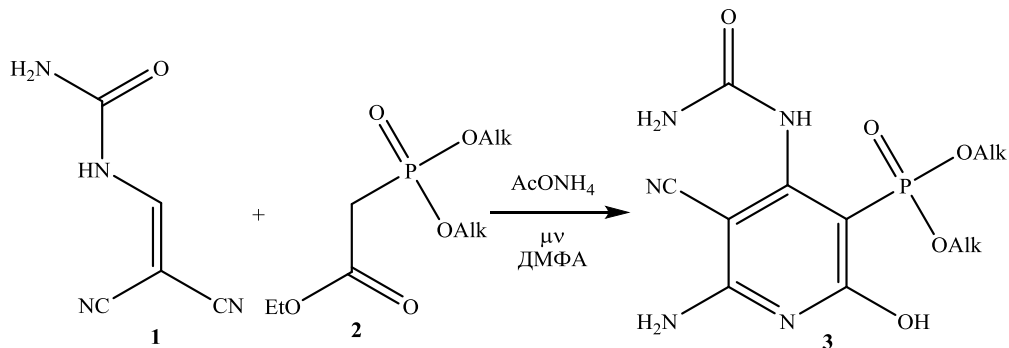
МЕТИЛЕНАКТИВНЫЕ ФОСФОНАТЫ В СИНТЕЗЕ УРЕИДОПИРИДИНИЛ ФОСФОНАТОВ

Васильев А.Н., Лыщиков А.Н., Насакин О.Е.

Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, пр. Московский, д. 15

Современная синтетическая химия в настоящее время развивается в направлении получения соединений, в том числе и гетероциклов для дальнейшего их использования на практике. Поиск новых методов синтеза гетероциклических соединений с фармакофорными группами является приоритетным направлением в органической химии для получения современных лекарственных препаратов.

Гетероциклические соединения занимают определенное место с точки зрения их применения в фармацевтической отрасли. Особое место в этом занимают производные пиридина, полученные малостадийными методами и проявляющие высокую биологическую активность. Несомненным условием проявления активности является биодоступность соединений, что может быть увеличено путем введения в структуру соединений функциональных групп, проявляющих функцию «проводника» через мембраны клеток. Этим свойством обладают фосфорилированные соединения, способные проникать в структуру клетки и как следствие проявить свою биохимическую составляющую.



В продолжение темы нами был проведена реакция между дициановинилмочевинной 1 и этил 2-(диалкоксифосфорил)ацетатом 2 в присутствии ацетата аммония, приводящая к образованию диалкокси (6-амино-5-циано-2-гидрокси-4-уреидопиридин-3-ил)фосфонатов 3. Следует отметить, что обычная термическая активация приводит к осмолению реакционной массы и как следствие снижение выхода. Альтернативное использование мягкого микроволнового облучения способствует образованию диалкокси (6-амино-5-циано-2-гидрокси-4-уреидопиридин-3-ил)фосфонатов 3 с высоким выходом. Наличие в структуре полученных соединений реакционноспособных групп, таких как, орто-енаминитрильный, имидольный, амидинный, уреидонитрильный дает возможность получения впоследствии аннелированных гетероциклов, проявляющих высокую биологическую активность. Структура полученных гетероциклов предложена исходя из спектральных данных ИК, хроматомасс спектрометрии.

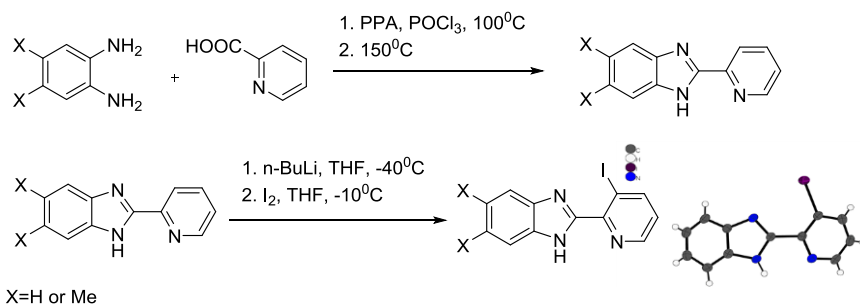
2-(3-ИОДПИРИДИН-2-ИЛ)-1Н-БЕНЗО[d]ИМИДАЗОЛ КАК ПРЕКУРСОР НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Власенко Ю.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30

На сегодняшний день, С-Н активация признана удобным методом для создания углерод-углеродных и углерод-гетероатомных связей [1]. Несмотря на то, что большинство методов подразумевают использование *5d*- и *4d*-переходных металлов, в последнее время стремительно развивается направление разработки альтернативных методов с использованием менее токсичных *3d*-переходных металлов [2]. Вместе с тем, соединения поливалентного иода, также нашедших свое применение в реакциях С-Н активации, могут внести огромный вклад в области катализа и разработки экологически благоприятных синтетических подходов к функционализации органических веществ.

Нами разработаны синтетические подходы к получению серии 2-(3-иодпиридин-2-ил)-1Н-бензо[d]имидазолов (см. рисунок), которые могут быть превращены как в N-стабилизированные соединения поливалентного иода (органические катализаторы), так и в металлоорганические катализаторы с металлическим и иодониевым активными центрами.



Синтетические подходы к получению 2-(3-иодпиридин-2-ил)-1Н-бензо[d]имидазолов

1. Rej S., Ano Y., Chatani N. // Chem. Rev. 2020. V. 120. P. 1788–1887; Park Y., Kim Y., Chang S. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 9247–9301.

2. Gandeepan P., Müller T., Zell D. et al. // Chem. Rev. 2019. V. 119. P. 2192–2452; Samanta R.C., Struwe J., Ackermann L. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 1–7.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-43-703004.

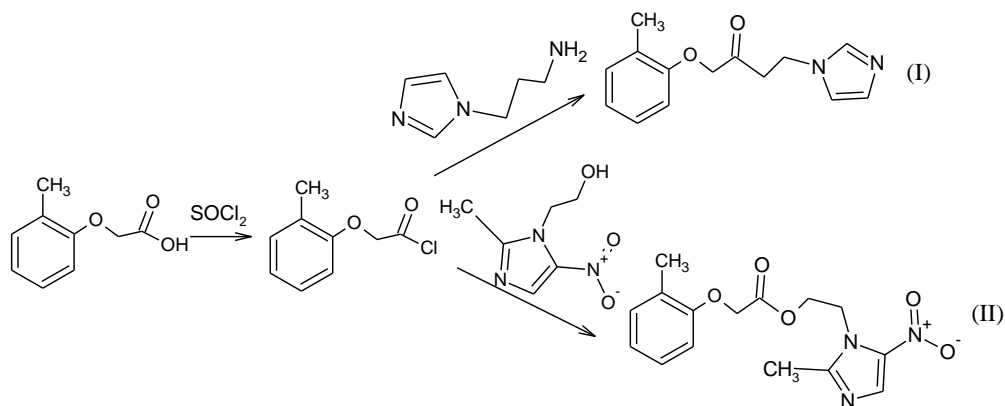
**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ
ПРОИЗВОДНЫХ 2-(О-ТОЛИЛОКСИ)УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ,
СОДЕРЖАЩИХ ИМИДАЗОЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ**

Дементьев К.В.⁽¹⁾, Сасин Д.И.⁽¹⁾, Кудрявцева Т.Н.⁽¹⁾, Климова Л.Г.⁽²⁾

⁽¹⁾ Курский государственный университет
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33

⁽²⁾ Курский государственный медицинский университет
305041, г. Курск, ул. К. Маркса, д. 3

2-(о-Толилокси)уксусная (о-крезоксиуксусная) кислота является широко используемым веществом для создания иммуномодулирующих препаратов с адаптогенными свойствами, а вещества, имеющие имидазольный фрагмент проявляют противомикробную, противогрибковую и противоопухолевую активность. Поэтому с целью поиска новых биологически активных производных 2-(о-толилокси)уксусной кислоты нами осуществлен синтез ее производных, содержащих в молекуле структурный фрагмент имидазола:



Целевые соединения I и II были получены взаимодействием хлорангидрида 2-(о-толилокси)уксусной кислоты с метронидазолом в присутствии пиридина в среде метиленхлорида с выходами, близкими к количественным.

Компьютерный прогноз биологической активности полученных соединений показал высокую вероятность наличия у них иммуномодулирующей (соединение I), а также антипротозойной и радиосенсибилизирующей (соединение II) активности.

Для полученных соединений *in vitro* выявлена умеренная антимикробная активность по отношению к тест-штаммам грамположительным и грамотрицательных микроорганизмов, причем можно отметить, что соединение II, по сравнению с веществом I, обладает более высокой активностью по отношению к *Bacillus subtilis* и *Staphylococcus aureus*.

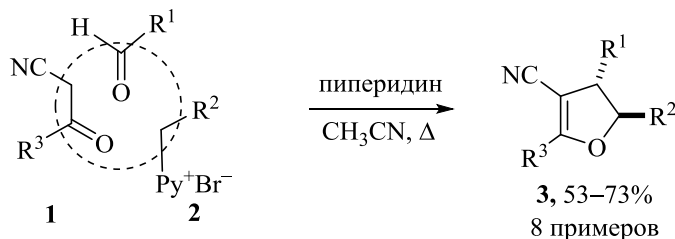
ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ *транс*-2,3-ДИАРИЛ-2,3-ДИГИДРОФУРАНОВ

Демидов М.Р., Осянин В.А., Осипов Д.В., Климочкин Ю.Н.

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Фрагмент 2,3-диарил-2,3-дигидрофурана, аннелированного с ароматическим циклом, встречается во многих природных соединениях, а также в препаратах с цитостатической, антибактериальной и противовирусной активностью. Однако неконденсированные аналоги изучены в меньшей степени, что связано с ограниченным количеством методов их синтеза.

Нами предложена трехкомпонентная реакция между α -цианометилкетонами **1**, ароматическими альдегидами и предшественниками арил(пиридин-1-ил)метилидов **2**, приводящая к *транс*-2,3-диарил-4-циано-2,3-дигидрофуранам **3**. Установлено, что максимальные выходы достигаются при использовании двух эквивалентов пиперидина в качестве основания. Наличие акцепторных или слабых донорных заместителей в ароматических циклах альдегидов (Me, Hal, NO₂) или солях пиридиния **2** (Hal, CN, NO₂) способствует образованию целевых дигидрофурановых структур **3**, а в случае исходных субстратов, содержащих донорные группы, наблюдалась сложная смесь продуктов.



R^1 =4-Cl-C₆H₄, 4-Me-C₆H₄, 4-NO₂-C₆H₄;

R^2 =2,4-(Cl)₂-C₆H₃, 2-Br-C₆H₄, 2-NC-C₆H₄, 4-F-C₆H₄, 2-NO₂-C₆H₄,

3-NO₂-C₆H₄, 4-NO₂-C₆H₄;

R^3 =*t*-Bu, 1-Ad, Ph.

Вместо солей пиридиния **3** в трехкомпонентном синтезе могут использоваться предшественники илидов на основе хинолиния, изохинолиния или диметилсульфония, однако 2,3-диарил-2,3-дигидрофураны образуются с меньшим выходом.

Образование *транс*-диастереомеров 2,3-диарил-2,3-дигидрофуранов подтверждено данными спектроскопией ЯМР ¹H. Протоны H-2 и H-3 взаимодействуют между собой с КССВ ³J_{2,3}=5.0–8.0 Гц, что характерно для *транс*-изомеров.

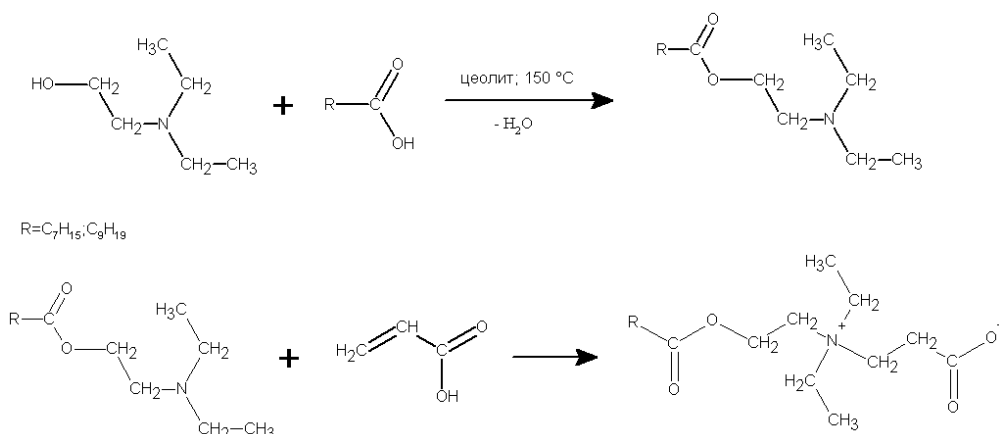
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-01024.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
МИЦЕЛОБРАЗОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
ПОЛУЧЕННЫХ ЦВИТТЕР-ИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ
ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ N,N-ДИЭТИЛЭТАНОЛАМИНА**

Дубов М.О.

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

В данной работе проводился синтез цвиттер-ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) по следующей схеме (см. рисунок). В последствии для данных веществ были исследованы поверхностное натяжение, показатель преломления, удельная электропроводность их водных растворов, а также пенообразующая способность.



Синтез алкилкарбоксиветаинов на основе N,N-диэтилэтанолamina

Строение полученных соединений подтверждали качественными реакциями на катион аммония и данными ИК-спектроскопии.

Полученные ПАВ представляют собой вязкую желтую жидкость со специфическим слабым запахом. Водный раствор данного ПАВ имеет нейтральную среду и полностью гидролизуется в щелочной среде.

Критическую концентрацию мицеллообразования определяли тремя способами: по изотермам поверхностного натяжения, кондуктометрическим и рефрактометрическим методами. Для всех измерений использовались растворы различных концентраций. Диапазон концентраций от $1 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

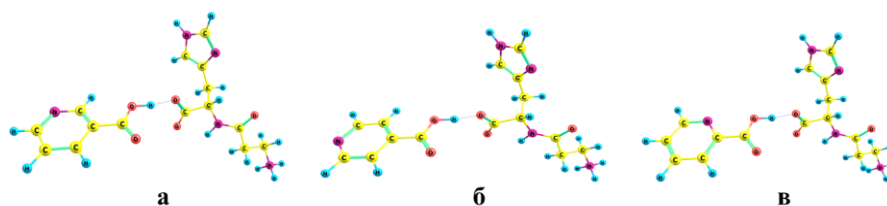
**ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ
«ПИРИДИНКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА – КАРНОЗИН»
ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**

Дунаева В.В., Ставнова А.А.

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

Проведено теоретическое исследование взаимодействия ряда пиридинкарбонновых кислот – никотиновой, изоникотиновой и пиколиновой кислоты (NA, IA и PA, соответственно) с карнозином (Car). Квантово-химические расчеты выполнены в пакете программ Gaussian_03 методом теории функционала плотности B3LYP в комбинации с корреляционно-согласованным базисом cc-pVTZ. Моделирование водного окружения проводили с помощью РСМ. Соотношение компонентов комплексов, образуемых в жидкой фазе, принималось равным 1:1.

Вследствие широкого изучения структуры молекул пиридинкарбонновых кислот, исходная геометрия для IA, NA и PA взята из литературы, после чего проведена их дальнейшая оптимизация на выбранном уровне теории B3LYP/cc-pVTZ. Для молекулы Car выполнен конформационный поиск структуры с наименьшей энергией. После этого построены комплексы пиридинкарбонная кислота - карнозин, произведена оптимизация их геометрии, получены энергии и частоты колебаний. Структуры образуемых комплексов приведены на рисунке.



Структуры комплексов пиридинкарбонная кислота – карнозин:
а) NA-Car, б) IA-Car, в) PA-Car

Установлено, что между молекулами компонентов комплекса возникает водородная связь, которая стабилизирует структуру комплекса. Рассчитаны значения энергии перекрывания и величины перенесенного заряда с орбитали, соответствующей неподеленной электронной паре атома кислорода карбонильного фрагмента карнозина, на разрыхляющую орбиталь ОН-связи в пиридинкарбонной кислоте. Показано, что образование комплекса IA-Car энергетически более выгодно, чем NA-Car и PA-Car. По-видимому, это связано с расположением атома азота в пиридиновом кольце.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, № 18-43-370018p_a.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРФТОРПОЛИЭФИРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ОЛИГОМЕРИЗАЦИЕЙ И ПРЯМЫМ ФТОРИРОВАНИЕМ.
ОБЗОРНОЕ РАССМОТРЕНИЕ**

Дурбаева С.К.⁽¹⁾, Зайцева А.С.⁽¹⁾, Белов Н.А.⁽¹⁾, Пашкевич Д.С.⁽²⁾

⁽¹⁾ Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30

⁽²⁾ Санкт-Петербургский политехнический университет
195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

В настоящее время перфторполиэфиры (ПФПЭ) с перфторированными концевыми группами широко используют в различных отраслях промышленности. ПФПЭ обладают уникальными свойствами, что позволяет использовать в качестве компонентов высокоэффективных смазок и масел, в том числе в изделиях специального назначения, используемых в космосе и в арктических условиях. Наибольшим спросом пользуются ПФПЭ с молекулярной массой порядка 5000 Да.

ПФПЭ можно получить водородзаместительным фторированием полиэфиров элементарным фтором и олигомеризацией тетрафторэтилена и гексафторпропина.

В первом из этих двух способов порошки полиэтиленоксида и других полиэфиров фторировали газообразным фтором в изотермическом режиме. Были получены ПФПЭ со структурой $RfO(CF_2CF_2O)_nRf$ ($Rf = CF_3, C_2F_5$), молекулярный вес которых не превышал 1000 Да при молекулярном весе исходных полиэфиров до 1000000 Да. Низкая скорость процесса фторирования в изотермическом режиме и низкий молекулярный вес получаемых ПФПЭ не позволили этому методу стать основой промышленного производства ПФПЭ.

Основным промышленным методом получения ПФПЭ является низкотемпературная жидкофазная окислительная олигомеризация тетрафторэтилена и гексафторпропилена, инициируемая ультрафиолетовым излучением, элементарным фтором, гипофторитами и другими веществами. Молекулярный вес стабилизированных ПФПЭ, полученных мономерным методом, меняется от 2000 до 6000 Да в зависимости от условий проведения процесса.

Основным недостатком мономерного способа получения ПФПЭ, особенно на основе тетрафторэтилена, является образование в олигомере пероксидных звеньев, наличие которых делает взрывоопасным технологический процесс.

Для получения ПФПЭ с достаточно высокой молекулярной массой (порядка нескольких тысяч Да) с технологически приемлемой скоростью и без образования пероксидов может оказаться перспективным предложенный недавно метод фторирования органических соединений элементарным фтором, растворённым в перфторированной жидкости, при использовании в качестве сырья полиэтиленоксида, полипропиленоксида и других полиэфиров.

Работа выполнена в рамках проекта FSWW-2020-0020 при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

**КАНЦЕРОГЕНЫ ПРЯМОГО ДЕЙСТВИЯ
В МЕДИЦИНСКИХ УКУПОРЧНЫХ РЕЗИНОВЫХ ПРОБКАХ
НА ОСНОВЕ БРОМ-БУТИЛКАУЧУКА**

Хакимуллин Ю.Н., Раянова Д.Д., Закирова Л.Ю.

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

Резиновая медицинская пробка является принадлежностью лекарственных средств (ЛС) и вакуумных систем забора крови для *in vitro* диагностики (ВС).

При использовании для укупорки лекарственных средств пробка находится в постоянном контакте с активной фармацевтической субстанцией в жидкой или сыпучей форме, а при использовании в ВС находится в контакте с различными химическими веществами – антикоагулянтами. В связи с особыми условиями применения ЛС к качеству резиновых пробок предъявляются наиболее жесткие требования и, в первую очередь, запрет на использование в составе укупорочных пробок канцерогенных и 2-го класса опасности токсичных веществ.

Вещества, входящие в состав резиновых пробок и низкомолекулярные примеси, химически не связаны с полимерной основой (каучуком) на молекулярном уровне и при определенных условиях эти вещества переходят в контактирующую среду: воздух, воду, лекарственные и пищевые продукты и способны взаимодействовать между собой с образованием новых соединений [1].

Полученные результаты масс-спектральных исследований экстрактов водных вытяжек из пробок на основе бром-бутилкаучука показали, что в них содержатся примеси бром-алканов и бром-аренов, являющиеся канцерогенами прямого действия.

Количественное содержание летучих органических соединений, относящихся к видовым примесям бензинов, определено газохроматографическим методом из стандартного стеклянного флакона, укупоренного исследуемой стерильной пробкой на основе бромбутилкаучука конструкции 1(пенициллиновой) и обкатанного алюминиевым колпачком.

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии по содержанию катионов металлов и не металлов определено наличие металлоорганических, металл-сериорганических и метал-неорганических соединений, не проходящих через хроматографические колонки.

1. Энциклопедия полимеров / ред. кол. М. С. Акутин; ред. кол. Н. Ф. Бакеев; ред. кол. В.Ф. Евстратов; отв. секр. Е.В. Вонский; гл. ред. В. А. Каргин. Москва : Советская энциклопедия, 1972 . 609 с.

БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА, ЗАМЕЩЕННАЯ СУЛЬФОФТОРИДНЫМИ ГРУППАМИ, – СИЛЬНЫЙ ПРОТОНОДОНОР

Игнатова А.В., Иванов С.Н.

Ивановский государственный университет
153025, г. Иваново, ул. Ермака, д. 39

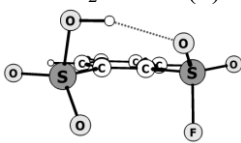
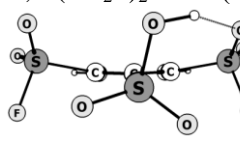
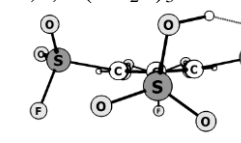
Аренсульфоновые кислоты – сильные протонодоноры, представляющие практический интерес в качестве кислотных катализаторов и модификаторов свойств протонобменных полимерных мембран химических источников тока.

Ниже представлены данные о протонодонорной способности бензолсульфоновой кислоты (БСК), замещенной сульфофторидными группами: 2-SO₂F-БСК, 2,6-(SO₂F)₂-БСК и 2,4,6-(SO₂F)₃-БСК.

Нами проведен конформационный анализ изученных соединений. Для устойчивых конформеров кислот рассчитаны (метод DFT/B3LYP/cc-pVTZ, пакет Gaussian 09) энергии Гиббса депротонирования кислотных групп в газовой фазе: $\Delta_d G_{298}^{\circ} = G^{\circ}_{(A^-)} - G^{\circ}_{(AH)} - 6.27$ и в водной среде: $\Delta_d G_{298}^{\circ} = G^{\circ}_{(A^-)} - G^{\circ}_{(AH)} - 170.67$.

Наиболее устойчивыми являются конформеры с внутримолекулярной водородной связью (ВВС), образующейся между атомом водорода SO₃H группы и атомом кислорода группы SO₂F. Меньшее значение $\Delta_d G_{298}^{\circ}$ отвечает более сильным протонодонорным свойствам кислот (см. таблицу). В скобках указано число конформеров соединения.

Строение наиболее устойчивых конформеров замещенных БСК
и соответствующие величины $\Delta_d G_{298}^{\circ}$ (ккал/моль) в газовой фазе и водной среде

Кислота	2-SO ₂ F-БСК (9)		2,6-(SO ₂ F) ₂ -БСК (5)		2,4,6-(SO ₂ F) ₃ -БСК (10)	
						
Среда	газ	вода	газ	вода	газ	вода
($\Delta_d G_{298}^{\circ}$)	308.4	96.5	297.6	91.4	286.8	86.5

По способности к депротонированию кислоты располагаются в следующем порядке: 2,4,6-(SO₂F)₃-БСК > 2,6-(SO₂F)₂-БСК > 2-SO₂F-БСК. Гидратация приводит к резкому понижению величин $\Delta_d G_{298}^{\circ}$. ВВС затрудняет отрыв протона в конформерах, где донором является сульфогруппа. Если сульфогруппа является акцептором ВВС, наблюдается понижение $\Delta_d G_{298}^{\circ}$ и облегчается отрыв протона.

Увеличение количества сульфофторидных групп, являющихся сильными электроноакцепторами, способствует усилению делокализации отрицательного заряда образующихся анионов и снижению энергии депротонирования. Группа SO₂F является более сильным электроноакцептором, чем нитрогруппа, поскольку для 2,4,6-(NO₂)₃-БСК $\Delta_d G_{298}^{\circ} = 289.8$ ккал/моль. Это позволяет отнести 2,4,6-(SO₂F)₃-БСК к классу соединений с суперкислотными свойствами.

**ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ПРИ КРАШЕНИИ ДИСАЗОКРАСИТЕЛЕМ,
СОДЕРЖАЩИМ АЛИЗАРИНОВЫЙ СТРУКТУРНЫЙ ФРАГМЕНТ**

Ильина А.В., Атрепьева Л.В., Кудрявцева Т.Н.

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

В последнее время актуальным является направление получения специальных протравных красителей для создания натуральных текстильных материалов. Протравное крашение имеет ряд преимуществ, таких как увеличение прочности окраски, вследствие образования нерастворимых комплексов с ионами металлов и расширение ассортимента гаммы цветов.

С этой целью при оптимальных условиях был синтезирован новый дисазокраситель на основе 4,4'-диаминотильбен-2,2'-дисульфокислоты и сульфоализарина, способный окрашивать натуральные волокна. Полученный дисазокраситель с ализариновым фрагментом представляет собой порошок темно-коричневого цвета. Выход красителя составил 97,3%.

Растворимость красителей определяет область их применения и соответствующий режим крашения. Установлено, что синтезированный ализариновый краситель труднорастворим. При росте температуры с 20 до 90 градусов растворимость дисазокрасителя увеличивается в 5 раз, а при увеличении активной реакции среды (рН) с 3 до 11 растворимость возрастает в 1,5 раза. При крашении труднорастворимый краситель переводили в тонкодисперсное состояние, затирая его со специальными текстильно-вспомогательными веществами.

Для ализариновых красителей при предварительной обработке текстиля солями металлов реализуется механизм выбираемости красителя на волокно за счет химического связывания ионов металлов-комплексобразователей с активными центрами красителя. Технология протравного крашения с солями различных металлов позволяет закрепить краситель на волокне, придать разный цвет в зависимости от природы комплексобразователя. Кроме этого, если используются соли биоцидных металлов, то и окрашенный текстильный материал может приобретать антимикробные свойства.

Провели крашение синтезированным дисазокрасителем натуральных аминоксодержащих текстильных материалов. Установили, что краситель хорошо окрашивает шерстяные волокна по технологии протравного крашения. По алюминиевой протраве получили глубокую ровную красно-розовую окраску, по серебряной протраве – коричневую. Разнообразие цветов при окрашивании по разным протравам указывает на образование комплексов на волокне. Высокая устойчивость таких комплексов на шерстяном текстильном материале доказана испытаниями прочности окраски при обработке в мыльно-содовом растворе и в дистиллированной воде.

ПОЛИЕНОВЫЕ ПЕРОКСИДЫ В ПРОЦЕССАХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА

Каишай А.М., Нагдалиева Ю.Р.

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

Окисление веществ молекулярным кислородом – одна из фундаментальных реакций в химии и биологии. Процессы окисления распространены в природе и широко используются в практических приложениях.

С другой стороны, именно окислительные процессы ответственны за нежелательную окислительную деструкцию органических веществ и материалов.

Научной основой управления процессами окисления является теория жидкофазного окисления. Изучая связь между структурой, физико-химическими свойствами и эффективностью действия антиоксидантов, можно существенно повысить торможение процессов окисления без привлечения больших дополнительных материальных и энергетических ресурсов.

Самые различные химические, фото и биохимические процессы включают стадии с участием атомов и свободных радикалов, а значит, регулируются ингибиторами свободно-радикальных процессов.

Одним из наиболее распространенных радикальных процессов является окисление органических веществ молекулярным кислородом.

Характер превращений гидропероксидов — оказывает сильное влияние на кинетику и механизм процесса окисления в целом. Добавки, стимулирующие разложение пероксидов с образованием свободных радикалов, катализируют процесс окисления, тогда как соединения, способствующие гетеролитическому разрыву пероксидной связи, могут оказывать ингибирующее действие. К последним относятся серосодержащие соединения — известные восстановители

Исследованы свойства пероксидов (ПП), образующихся из полиеновых углеводов, в реакциях термического разложения и распада с участием хелатов CoL_2 и NiL_2 , где L- серосодержащие лиганды и полифенолсульфиды

Проведено сопоставление с аналогичными реакциями для гидропероксидов и диацилпероксидов. Особенность полиеновых пероксидов проявляется в том, что соединения переходных металлов CoL_2 и NiL_2 не влияют на их распад в отличие от ROOH , для которых соединения Co^{2+} являются эффективными катализаторами разложения пероксидной связи.

При окислении полиенового углеводорода β - каротина CoL_2 и NiL_2 взаимодействуют только с пероксирадикалами, являясь ингибиторами реакции; в н-декане и кумоле эти хелаты действуют в зависимости от концентрации как катализатор-ингибитор (двойственная функция).

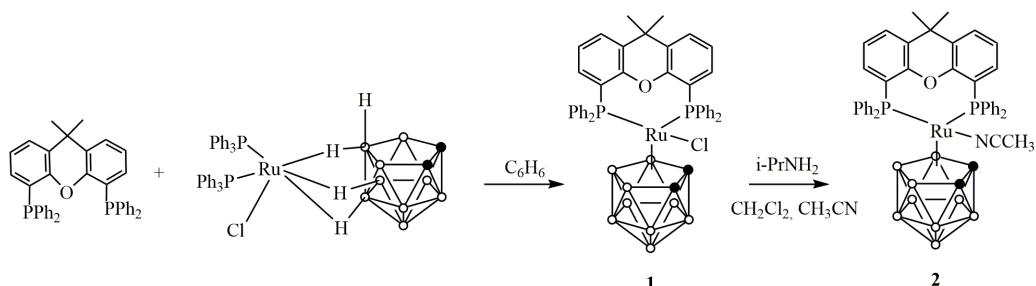
Полифенолсульфиды являются сильными ингибиторами окисления β - каротина с «нормальными» стехиометрическими коэффициентами. В кумоле антиокислительные действия у этих соединений усиливаются благодаря их взаимодействию с ROOH и участию продуктов реакции в обрыве цепей.

СИНТЕЗ НОВЫХ КАРБОРАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ (II) И (III) С ДИФОСФИНЫМИ ЛИГАНДАМИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КОНТРОЛИРУЕМОМ СИНТЕЗЕ МАКРОМОЛЕКУЛ

Князева Н.А., Пенкаль А.М., Гришин И.Д.

Нижегородский государственный университет
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

В данной работе представлен синтез новых карборановых комплексов рутения, содержащих в качестве лиганда XantPhos. Взаимодействие известного комплекса *экзо-нидо*-строения — *exo*-5,6,10-[Cl(Ph₃P)₂Ru]-5,6,10-(μ-H)₃-10-H-*nido*-7,8-C₂B₉H₈ с 10-% мольным избытком XantPhos в бензоле при 80 °С приводит к образованию нового *клозо*-рутенакарборана 3-Cl-3,3-[κ²-XantPhos]-*closo*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (**1**), который может быть превращен в ацетонитрильный комплекс 3-CH₃CN-3,3-[κ²-XantPhos]-*closo*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (**2**) по реакции с изопропиламинном в смеси хлористого метилена и ацетонитрила при 40 °С по схеме:



Синтез новых рутенокарборановых комплексов **1** и **2**

Перспективной областью применения карборановых комплексов рутения является катализ радикальной полимеризации виниловых мономеров по механизму с переносом атома – Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). В связи с этим полученные кластеры были исследованы в качестве основы каталитической системы для контролируемой полимеризации метилметакрилата по механизму ATRP при 80 °С. Роль инициатора выполнял четыреххлористый углерод; в качестве агента, восстанавливающего катализатор, был использован изопропиламин. Были проведены эксперименты при различных мольных соотношениях используемых реагентов. Полимеризация сопровождалась увеличением молекулярной массы образцов с ростом конверсии, при этом экспериментально полученные среднечисленные молекулярные массы незначительно отличались от теоретически рассчитанных. Молекулярно-массовые распределения являлись унимодальными, а коэффициенты полидисперсности снижались по мере протекания процесса. Контролируемый характер полимеризации подтверждался анализом концевых групп полученных образцов полимеров методом МАЛДИ масс-спектрометрии.

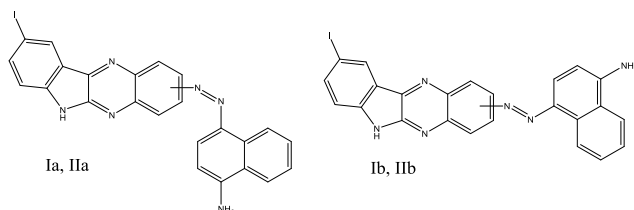
Работа выполнена при поддержке РФФ (проект 18-73-10092).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 6Н-ИНДОЛО[2,3-В]ХИНОКСАЛИНА

Кудрявцев Т.А., Мельниченко В.Э., Кудрявцева Т.Н.

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

6Н-Индоло[2,3-в]хиноксалин можно рассматривать как встроенный донорно-акцепторный хромофор, сливающий богатый электронами индолин и электронодефицитный хиноксалин. Так, например, соединения, представленные на рисунке, могут обладать полупроводимостью за счет большого количества р,π-сопряжений и π,π-сопряжений.



(Ia) (Z)-4-((9-иодо-6Н-индоло[2,3-в]хиноксалин-2-ил)дiazенил)нафтален-1-амин (Ib) (E)-4-((9-иодо-6Н-индоло[2,3-в]хиноксалин-2-ил)дiazенил)нафтален-1-амин (IIa) (Z)-4-((9-иодо-6Н-индоло[2,3-в]хиноксалин-3-ил)дiazенил)нафтален-1-амин (IIb) (E)-4-((9-иодо-6Н-индоло[2,3-в]хиноксалин-3-ил)дiazенил)нафтален-1-амин

Для определения способности соединений к проводимости был произведен расчет в программе Gaussian 09w полуэмпирическим методом расчета PM3 значений энергий для НОМО, LUMO. Результаты расчетов представлены в таблице:

Результаты расчетов молекулярных
орбитальных поверхностей НОМО и LUMO

Соединение	НОМО эВ	LUMO эВ	НОМО-LUMO эВ
(Ia)	-7,04	-1,36	5,68
(Ib)	-8,36	-1,29	7,07
(IIa)	-8,30	-1,43	6,87
(IIb)	-8,38	-1,30	7,08

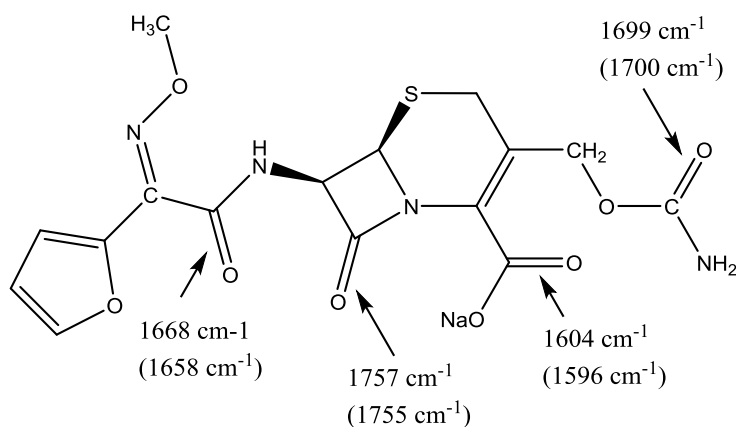
Из представленных в таблице результатов можно сделать вывод о том, что рассмотренные соединения при температуре 298,18 К, вероятно, являются диэлектриками. Изучение сегнетоэлектрических свойств для описанных соединений является задачей для дальнейших исследований.

ОТНЕСЕНИЕ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ КАРБОНИЛЬНЫХ ГРУПП В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ИК-СПЕКТРЕ ЦЕФУРОКСИМА НА ОСНОВЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА

Кузнецова А.А.

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

Цефуроксим – цефалоспориновый антибиотик второго поколения, в медицине применяется в виде натриевой соли (NaCfur). В экспериментальном спектре NaCfur проявляются четыре близко расположенные интенсивные полосы поглощения валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ в составе амидной, бета-лактамной, карбаматной и карбоксилатной групп, однако литературных данных об отнесении полос найти не удалось.



Структурная формула цефуроксима с указанием экспериментальных значений волновых чисел полос поглощения. Теоретически рассчитанные значения указаны в скобках

Отнесение полос поглощения проведено на основе результатов расчёта ИК спектра NaCfur методом DFT/BLYP/6-31G*+ в программе Spartan (Wavefunction, Inc). Выбор методики проведён на основе расчёта ИК спектров ацетат-аниона, 2-пирролидона, N-метилацетамида и метилкарбамата, которые можно рассматривать как структурные фрагменты молекулы цефуроксима. Сравнительные расчёты, выполненные методом DFT/6-31G*+ с использованием функционалов BP, BLYP, B3LYP, EDF1, EDF2, M06 и ω B97x-D, показали, что выбор функционала оказывает существенное влияние на результаты. Наименьшее смещение теоретически рассчитанных значений волновых чисел относительно экспериментальных обеспечивает использование функционала BLYP. Экспериментальный ИК спектр NaCfur записан на приборе Bruker Equinox 55 для образца в виде таблетки с KBr.

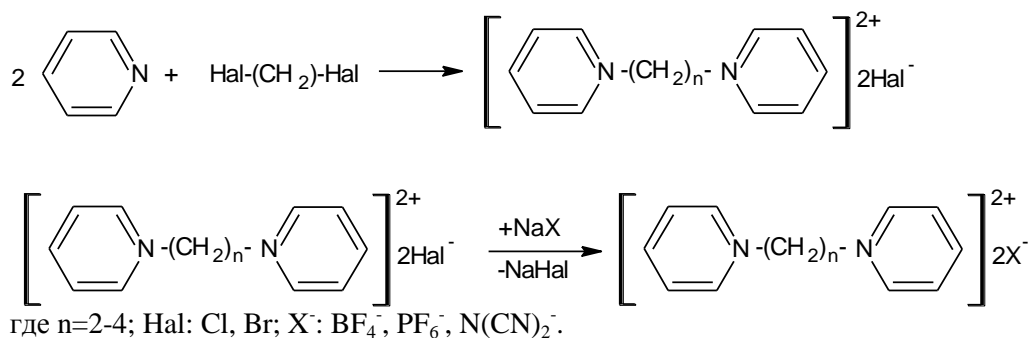
**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ БИС-ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ
ПИРИДИНИЯ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ АНИОНАМИ**

Кузьмина В.А.

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

Ионные жидкости (ИЖ) – это низкотемпературные расплавы органических солей с температурой плавления ниже комнатной, которые состоят из органических катионов и неорганических или органических анионов.

В данной работе в качестве объектов исследования были синтезированы бис-четвертичные соли пиридиния с различной длиной алкильной цепи (схема), и на их основе были получены ионные жидкости с анионами (BF_4^- , PF_6^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$). Исходные бис-четвертичные соли пиридиния были получены в ходе реакций кватернизации пиридина дигалогенпроизводными. Ионные жидкости получали по реакции метатезиса из бис-четвертичных солей пиридиния и соответствующих неорганических реагентов в водном растворе при постоянном перемешивании (схема):



Полученные соединения представляют собой твердые вещества белого или желтого цвета. Для всех соединений определены основные физико-химические константы. Состав и структура полученных ионных жидкостей были подтверждены данными ИК-спектроскопии. Важнейшим вопросом химии ионных жидкостей является их состояние в растворах. ИЖ могут полностью или частично диссоциировать на ионы. Для изучения поведения ИЖ нами проведено кондуктометрическое исследование растворов ИЖ. В качестве растворителя был выбран ацетонитрил. Для всех ионных жидкостей были получены зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации в диапазоне 10^{-2} - 10^{-4} моль/л.

PASE-СИНТЕЗ 5-(5-ГИДРОКСИ-3-МЕТИЛ-1H-ПИРАЗОЛ-4-ИЛ)-5H-ХРОМЕНО[2,3-В]ПИРИДИНОВ

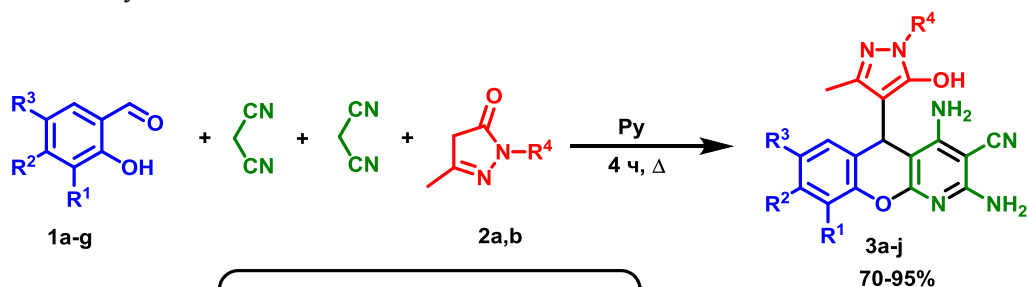
Леонова Н.А., Рыжкова Ю.Е., Элинсон М.Н.

Институт органической химии РАН
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 47

Эффективность органического синтеза является одним из ключевых аспектов современной химии. PASE (pot, atom, and step economy) – методология является важным инструментом для достижения высокой синтетической эффективности. Она имеет неотъемлемые преимущества: экономия атомов, атомная эффективность, оптимальная интенсивность процесса, снижение расхода растворителя и уменьшение количество образующихся отходов.

2-Аминохромено[2,3-*b*]пиридин-3-карбонитрилы способны ингибировать митоген-активируемую протеинкиназу МК-2 и подавлять экспрессию фактора некроза опухоли TNF- α . Эти свойства позволяют им считаться потенциальными лекарствами для лечения различных воспалительных заболеваний, таких как ревматоидный артрит или псориаз.

В настоящем исследовании мы обнаружили мультикомпонентный синтез 5-С-замещенных хромено[2,3-*b*]пиридинов **3** из салициловых альдегидов **1a-g**, малонитрила и 5-метил-2,4-дигидро-3H-пиразол-3-она **2a,b**. При кипячении исходных соединений в течение 4 часов в пиридине хромено[2,3-*b*]пиридины **3a-j** были получены с выходами 52-94%:



Мультикомпонентная трансформация салициловых альдегидов **1**, малонитрила и 5-метил-2,4-дигидро-3H-пиразол-3-она **2**

Реакция проста в осуществлении, конечные соединения не требуют дополнительной очистки и выделяются простым фильтрованием с последующим промыванием небольшим количеством этанола.

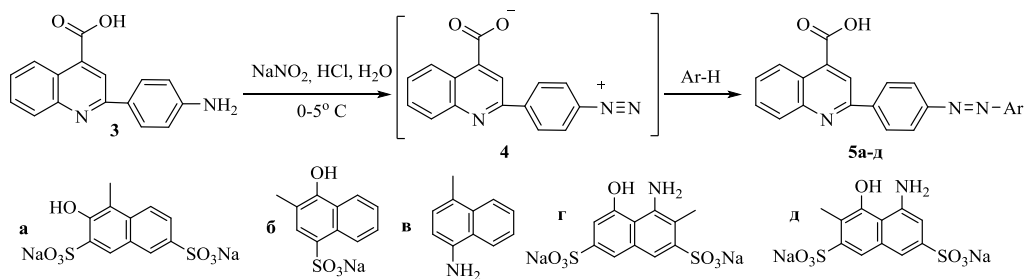
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-03-00212.

СИНТЕЗ И КОЛОРИСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОСОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 2-(4'-АМИНОФЕНИЛ)-4-ХИНОЛИНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Мавлонов М.Х., Кузнецов Д.Н.

Российский государственный университет
117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1

Исследования, проведенные на кафедре ранее, показали, что соли диазония полученные на основе 2-(4'-аминофенил)-6R-хинолин-4-карбоновых кислот легко вступают *in situ* в реакции сочетания с ароматическими гидрокси- и аминопроизводными с образованием азосоединений способных окрашивать полиамидные и белковые волокна [1,2]. В развитие вышеприведенных исследований нами синтезирован ряд азосоединений 5а-д, реакцией солей диазония 4 на основе 2-(4'-аминофенил)-4-хинолинкарбоновой кислоты 3 и ароматических гидрокси- и аминопроизводных нафталинового ряда. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом хромато-масс-спектрометрии.



В электронных спектрах поглощения максимум поглощения синтезированных азосоединений 5а-д лежит в области 480-550 нм в отличие от исходных диазо- и азокомпонентов, максимумы поглощения которых лежат в ближней УФ-области спектра. Азосоединения 5а-д были испытаны в качестве кислотных красителей для крашения полипептидного волокна (шерсть и капрон). Полученные окрашенные образцы исследовали на устойчивость к мокрой обработке ГОСТ 9733.4-83 и действию пота ГОСТ 9733.6-83 и действию света ГОСТ 11279.2-83. Устойчивость окраски образцов оценивалась по 5-ти бальной шкале серых эталонов на спектрофотометре Datascolor mod.3880 с помощью пакета программ для решения задач текстильной колористики «Павлин».

Результаты исследования показали, что синтезированные азосоединения 5а-д могут быть использованы для колорирования волокон (шерсть и полиамид) и обеспечивают хорошие эксплуатационные свойства окрасок.

1. Shvekhgeimer M.-G. A., Kondrashova N.N. // Doklady Chemistry. 2003. V. 391, No. 1–3. P. 181–184.

2. Shvekhgeimer M.-G. A., Kondrashova N.N. // Doklady Chemistry. 2002. V. 383, No. 1–3. P. 72–74.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ
С ВИНИЛБУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ
КОМПЕНСАЦИИ АКТИВНОГО МОНОМЕРА В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ ИХ ПРИРОДЫ В ПРИСУТСТВИИ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ
«ТРИЭТИЛБОРАН – КИСЛОРОД»**

Пегеев Н.Л.

Нижегородский государственный университет
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

Композиционная однородность полимеров определяет многие их механические и химические свойства. Сополимеры винилалкиловых эфиров (ВАЭ) и алкил(мета)акрилатов (АМА) при полимеризации из мономерной смеси неоднородны по составу благодаря высокой относительной активности АМА в этой мономерной паре. Анализ конверсии мономеров при сополимеризации бутилакрилата (БА) с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) при большом избытке и кипении последнего при инициировании системой триэтилборан (ТЭБ)-кислород, а также свойств продукта позволили идентифицировать признаки формирования макромолекул чередующегося сополимера по механизму обратимого ингибирования с участием бороксильного радикала, образующегося при окислении ТЭБ наряду с алкильными и алкоксильными радикалами.

Целью данной работы является проведение аналогичных исследований для ряда алкил(мет)акрилатов и выявление особенностей, связанных со строением алкил(мет)акрилатов.

Сополимеры АМА и винилбутилового эфира, получали при постепенном введении АМА совместно с соизмеримым с концентрацией инициатора количеством метакриловой кислоты для выделения ТЭБ из комплекса с гексаметилендиаминном (ГМДА) в кипящий раствор комплекса 2ТЭБ·ГМДА в ВБЭ и последующем термостатировании реакционной массы. Для образцов всех сополимеров, выделенных из раствора, анализировали состав методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, молекулярно-массовые параметры методом ГПХ. Полученные данные свидетельствуют о формировании части макромолекул сополимеров АМА-ВБЭ с близкой к чередующейся структуре по механизму обратимого ингибирования по приведенной схеме наряду с образованием сополимера по схеме обычного бимолекулярного обрыва. Выявлены особенности, характерные для каждого изученного акрилового мономера.

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ
ГЕТЕРОЗАМЕЩЕННЫХ МАКРОЦИКЛОВ
НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ
«АЦЕТОНИТРИЛ – ХЛОРНАЯ КИСЛОТА»**

*Плотникова А.О.⁽¹⁾, Киселёв А.Н.⁽¹⁾, Шелехова Д.А.⁽¹⁾, Пуховская С.Г.⁽¹⁾,
Иванова Ю.Б.⁽²⁾, Сырбу С.А.⁽²⁾*

⁽¹⁾ Ивановский государственный химико-технологический университет

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7

⁽²⁾ Институт химии растворов РАН

153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1

Важной задачей современной химии является поиск путей создания новых материалов для высокочувствительных оптических сенсоров. Использование макрогетероциклов – уникальных соединений, имеющих протяженные контуры π -электронного сопряжения, функциональные гетероатомы и группы, позволяет создавать материалы, обладающие необходимыми для практики набором спектральных и фотофизических характеристик. С этой целью синтезированы моно- и ди-оксозамещённые производные порфиринов (порфириноиды), содержащие в реакционном центре донорные атомы кислорода. Такие замещения оказывают большое влияние на электронную структуру макроцикла и приводят к соединениям с новыми функциональными свойствами, которые существенно отличаются от свойств классических порфиринов. Гетерозамещённые производные порфиринов (порфириноиды) обладают большим потенциалом в этой области.

Методом спектрофотометрического титрования изучены кислотно-основные свойства 5,10,15,20-тетрафенил-21-оксопорфирина и 5,10,15,20-тетрафенил-21,23-диоксопорфирина, определены параметры электронных спектров поглощения и концентрационные интервалы существования полученных форм. Проведен сравнительный анализ полученных параметров с классическим аналогом – тетрафенилпорфином.

Установлено, что замена одного из атомов азота пиррольного фрагмента макроциклического соединения на атом кислорода приводит к увеличению основных свойств лиганда. По мере увеличения числа атомов кислорода в реакционном центре макроцикла наблюдается закономерное увеличение основных свойств соединений: $H_2TRP < HOTRP < O_2TRP$, что, по-видимому, связано с увеличением электронной плотности и её делокализацией в макроциклической системе. В докладе обсуждаются возможности использования гетерозамещённых порфиринов в качестве активных компонентов для создания анион-селективных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00214.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 4,4'-ДИМЕТИЛ-6,6'-ДИХЛОРОТИОИНДИГО

Полозов М.А.^(1,2), Собин С.Э.⁽²⁾, Жеребцов Д.А.⁽¹⁾, Пахомов С.П.⁽²⁾,
Полозова В.В.^(1,2), Ходжамуратов Р.К.⁽²⁾

⁽¹⁾ Южно-Уральский государственный университет
454080, Челябинск, пр. Ленина, д. 76

⁽²⁾ «Балаковоатомтехэнерго» – балаковский филиал АО «Атомтехэнерго»
413866, Саратовская область, Балаковский район,
Балаковская АЭС, стройбаза № 145, а/я 623

Структуры низкотемпературного красной полиморфной формы (пространственная группа P-1) и высокотемпературного черной полиморфной формы (пространственная группа P21/c) 4,4'-диметил-6,6'-дихлортиоиндиго (Pigment Red 181) (рис. 1) были получены из монокристаллов, полученных сублимацией. Структурный мотив происходит от укладки плоских молекул, расположенных в результате π - π -взаимодействия и нековалентных взаимодействий в слоях.

Температура плавления красной полиформной формы **1** составляет около 390 °С. При температуре около 350 °С кристаллы черной полиморфной формы **2** начинают сублимироваться, теряя в весе около 45 мас.% до температуры 415 °С. Теоретическая потеря массы из-за удаления HCl составила 18,54 мас.%. После интервала относительно низкой потери массы 415-500 °С при дальнейшем нагревании до 1000 °С (в атмосфере аргона) он продолжил терять вес. Теоретическая потеря массы из-за удаления H₂O составила 9,16 мас.% (рис. 2).

Электропроводность красного полиморфа подчиняется скачкообразному механизму транспорта электронов между молекулами. Край оптического поглощения красного полиморфа соответствует запрещенной зоне 2,08 эВ.

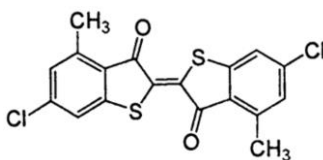


Рис. 1. Структурная формула 4,4'-диметил-6,6'-дихлортиоиндиго

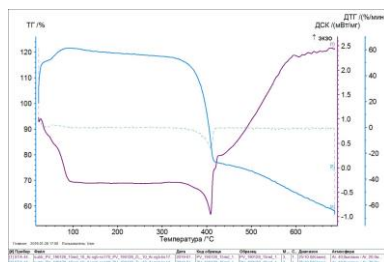


Рис. 2. Термогравиметрический анализ красного полиморфа **2** и черного полиморфа **1**

СИНТЕЗ НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ ОКТАЭТИЛПОРФИРИНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С Co(II)

Русанов А.И.^(1,2), Чижова Н.В.⁽²⁾, Мамардашвили Н.Ж.⁽²⁾

⁽¹⁾ Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7

⁽²⁾ Институт химии растворов РАН
153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1

Известно, что введение нитрогрупп в молекулы порфиринов повышает их устойчивость к окислению. Нитрозамещенные порфирины используют в качестве объектов для дальнейших химических превращений. Особый интерес представляют кобальт-порфирины, которые уже нашли применение в катализе, биомедицине и фармакологии.

В настоящей работе при взаимодействии 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (**1**) с нитритом натрия в трифторуксусной кислоте синтезированы 5-мононитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин (**2**), 5,15-динитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин (**3**) и 5,10,15-тринитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин (**4**). 5,10,15,20-Тетранитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин (**5**) получен по методике, приведенной в [1].



С целью синтеза и изучения свойств *мезо*-замещенных кобальт-порфиринов в работе исследованы реакции координации порфиринов **1-5** с ацетатом кобальта(II) в смеси хлороформ-метанол. Показано, что при переходе от октаэтилпорфирина к его моно- и ди-нитрозамещенным, наблюдается увеличение времени образования соответствующих порфиринатов Co(II) в среде хлороформ-метанол. В случае три- и тетра-нитрозамещенных порфиринатов, наоборот, происходит уменьшение времени реакции. Причем тетра-нитропорфирин **5** вступает в реакцию координации с $Co(OAc)_2$ в 15 раз быстрее, чем незамещенный порфирин **1**.

Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР 1H -спектроскопии и масс-спектрометрии.

1. Watanabe E Orientation of electrophilic *meso*-substitution in metalloctaethylporphyrins // Tetrahedron. 1975. V. 31, N 11/12. P. 1385.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-73-20079.

МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ ДИЗАЙН 5-(4-ГИДРОКСИ-2-ОКСО-2H-ХРОМЕН-3-ИЛ)-5H-ХРОМЕНО[2,3-В]ПИРИДИНОВЫХ СИСТЕМ

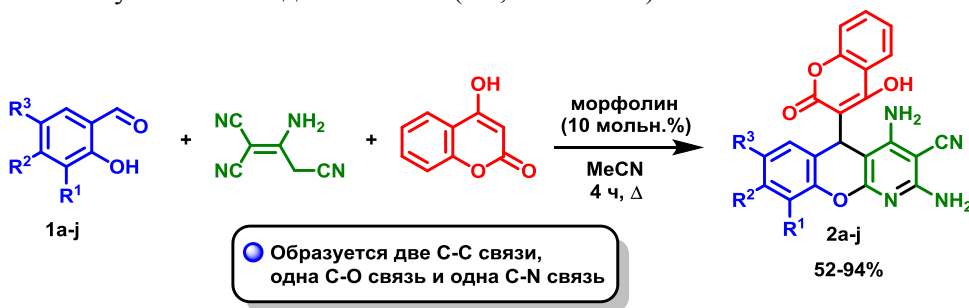
Рыжков Ф.В., Рыжкова Ю.Е., Элинсон М.Н.

Институт органической химии РАН
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 47

Мультикомпонентные реакции (МКР) – это реакции, в которых три или более реагента смешиваются в одном реакционном сосуде и образуют новое соединение, включающее большинство атомов, содержащихся в исходных компонентах. По сравнению с классическим многостадийным синтезом МКР имеют ряд существенных преимуществ, таких как, сокращение количества синтетических стадий и числа операций по выделению и очистке синтезируемых соединений, уменьшение количества отходов и побочных продуктов, снижение расхода органических растворителей и т.д.

3-Цианозамещенные хромено[2,3-*b*]пиридины ингибируют митоген-активируемые протеинкиназы, подавляют экспрессию фактора некроза опухоли TNF α , а также понижают уровень фосфорилированного кофилина в HCA2-клетках, что позволяет им считаться потенциальными лекарствами в лечении синдрома Вернера.

В настоящем исследовании мы обнаружили мультикомпонентный синтез 5-С-замещенных хромено[2,3-*b*]пиридинов **2** из салициловых альдегидов **1a-j**, димера малононитрила и 4-гидрокси-2H-хромен-2-она. В присутствии 10 мольн. % морфолина в качестве катализатора в ацетонитриле хромено[2,3-*b*]пиридины **2a-j** были получены с выходами 52-94% (4 ч, кипячение):



Мультикомпонентная трансформация салициловых альдегидов **1**, димера малононитрила и 4-гидрокси-2H-хромен-2-она

Предложенная нами методика предполагает использование простого оборудования, легко осуществляется, конечные соединения не требуют дополнительной очистки и выделяются простой фильтрацией с последующим промыванием небольшим количеством этанола.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-03-00212.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ И *N, N'*-ДИЭТИЛ-2-ТИБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ

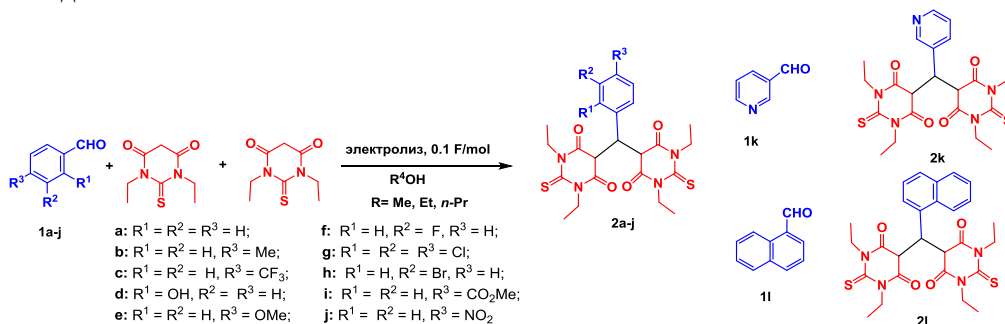
Рыжкова Ю.Е., Карпенко К.А., Верещагин А.Н., Элинсон М.Н.

Институт органической химии РАН

119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 47

Одним из наиболее интенсивно развивающихся современных направлений органического электросинтеза являются электрохимически инициированные каскадные и мультикомпонентные реакции. Это перспективное направление исследований, которое в последние годы привлекает все больший интерес как электрохимиков, так и химиков-органиков. Отличительная особенность электрохимически инициированных реакций заключается в том, что электрохимическая стадия генерирует частицы, которые катализируют последующую реакцию.

В настоящем исследовании мы обнаружили новую электрохимически индуцированную каскадную трансформацию альдегидов **1a-l** и *N, N'*-диэтил-2-тиобарбитуровой кислоты в арил-*bis*(1,3-диэтил-2-тиобарбитур-5-ил)метаны **2a-l** с выходом 87-98% и с эффективностью по току 870-950% (см. рисунок). Электролиз протекает в спиртах в присутствии NaBr в режиме постоянного тока в бездиафрагменном электролизере, снабженном графитовым анодом и железным катодом.



Электродокаталитическая каскадная трансформация бензальдегидов 1, *N, N'*-диэтил-2-тиобарбитуровой кислоты

Данный процесс является простой и эффективной электродокаталитической процедурой, использует недорогие реагенты, легко осуществим, конечные соединения выделяются простым фильтрованием и не требуют дополнительной очистки. Этот метод является ценным с точки зрения экологически благоприятных крупномасштабных процессов.

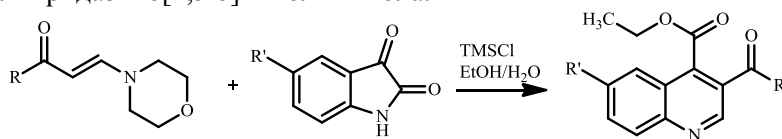
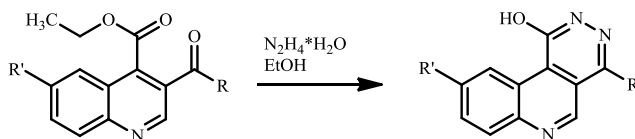
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-29-08013.

СИНТЕЗ 6-R-4-R'-ПИРИДАЗИНО[4,5-c]ХИНОЛИН-1-ОЛОВ*Савостина А.О., Земцова М.Н., Климочкин Ю.Н.*Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

В последнее время особый интерес вызывают производные хинолина, аннелированные с другими гетероциклическими соединениями. Так, 6-арил-индено [1,2-с] хинолин и пиридазино[4,3-с]хинолин обладают выраженной биологической активностью [1,2]. В связи с этим представляет интерес синтез новых производных хинолина, аннелированных с гетероциклами.

Нами осуществлен синтез 6-R-4-R'-пиридазино[4,5-с]хинолин-1-олов. В качестве исходных соединений взяты 3-морфолино-1-фенилпроп-2-ен-1-он, полученный реакцией гидрида натрия и этилформиата в бензоле с последующим добавлением ацетофенона и морфолина и 1-(1-адамантил)-3-морфолинопропен-2-она, полученного обработкой натриевого енолята 1-(1-адамантил)-2-пропен-1-она с гидробромидом морфолина в этаноле.

Взаимодействие 3-морфолино-1-фенилпроп-2-ен-1-она с 5-R-изатинами в присутствии триметилхлорсилана в смеси спирт/вода 2:1 при температуре 80 °С в течение 6-8 ч дает этил 3-бензоил-6-R-4-хинолинкарбоксилаты, обработка которых гидразингидратом в этаноле приводит к получению 6-R-4-фенилпиридазино[4,5-с]хинолин-1-олов. В случае 1-(1-адамантил)-3-морфолинопропен-2-она реакцию проводили с изатином в аналогичных условиях и выделили 4-карбокси-3-(1-адамантаноил)-хинолин, реакция которого с гидразингидратом в этаноле приводит к получению 6-R-4-адамантилпиридазино[4,5-с]хинолин-1-ола.

R=Ph, R'=H; R=Ph, R'=Br; R=Ph, R'=CH₃; R=Ad, R'=H;R=Ph, R'=H; R=Ph, R'=Br; R=Ph, R'=CH₃; R=Ad, R'=H;

1. Yu F., Yan S., Hu L. et al. Cascade reaction of isatins with heterocyclic ketene amins: Synthesis of imidazopyrroloquinoline derivatives // *Organic letters*. 2011. V. 13, № 18. P. 4782–4785.

2. Xu H., Zhou P., Zhou B. et al. Convenient one-step synthesis of pyrrolo [3, 4-c] quinolin-1-ones via TMSCl-catalyzed cascade reactions of isatins and β -enamino ketones // *RSC advances*. 2016. V. 6, № 77. P. 73760–73768.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБНОСТИ
ИЗОМЕРОВ ПИРИДИНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ
К ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ С L-ЛИЗИНОМ В РАСТВОРЕ**

Ставнова А.А.⁽¹⁾, Межевой И.Н.⁽²⁾, Тюнина Е.Ю.⁽²⁾

⁽¹⁾ Ивановский государственный химико-технологический университет

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7

⁽²⁾ Институт химии растворов РАН

153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1

Развитие физико-химических основ направленной доставки лекарственных веществ молекулами транспортных белков, изучение механизмов и движущих сил образования комплексов между ними относится к приоритетным задачам биоорганической химии, физической химии и фармакологии. Для реализации поставленных задач проведено исследование свойств модельных соединений биомакромолекул в водных растворах. Представлены результаты изучения взаимодействия лизина (Lys) с никотиновой (NA), пиколиновой (PA) и изоникотиновой (INA) кислотами в воде (рН 5.6) методом калориметрии при 298.15 К. Тепловые эффекты растворения лизина в водных растворах измерены на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью экспериментальной кривой на РС. По характеру зависимости энтальпии переноса Lys из воды в водный раствор с добавкой лиганда от соотношения реагентов установлено образование комплекса аминокислота – лиганд, для которого расчет констант связывания и стандартной энтальпии комплексообразования был проведен с помощью компьютерной программы HEAT с учетом констант диссоциации и тепловых эффектов от протекания «побочных» реакций кислотно-основного равновесия рассматриваемых реагентов в водном растворе.

Получены новые термодинамические характеристики ($\lg K_c$, $\Delta_c H$, $\Delta_c G$, $\Delta_c S$) взаимодействия лизина (Lys) с изомерами пиридинкарбонической кислоты. Установлено образование молекулярных комплексов средней силы между Lys и лигандами (NA, PA, INA) со стехиометрией 1:1. Выявлено влияние положения карбоксильной группы в изомерах пиридинкарбонической кислоты на их способность к образованию комплексов с исследуемой аминокислотой. Полученные данные свидетельствуют о большей стабильности в воде комплекса Lys:INA по сравнению с Lys:NA и Lys:PA комплексами. Катионная форма Lys в условиях рН 5.6 проявляет большую аффинность к взаимодействию с анионной формой INA, чем с анионными формами NA и PA. Это, по-видимому, обусловлено локализацией карбоксильной группы в «пара»-положении относительно атома азота в пиридиновом кольце молекулы INA в отличие от «орто» и «мета» - ее положений в молекулах NA и PA, соответственно, которые ограничивают степень миграции электронов между COOH-группой и кольцом молекулы, что приводит к изменению реактивности вещества.

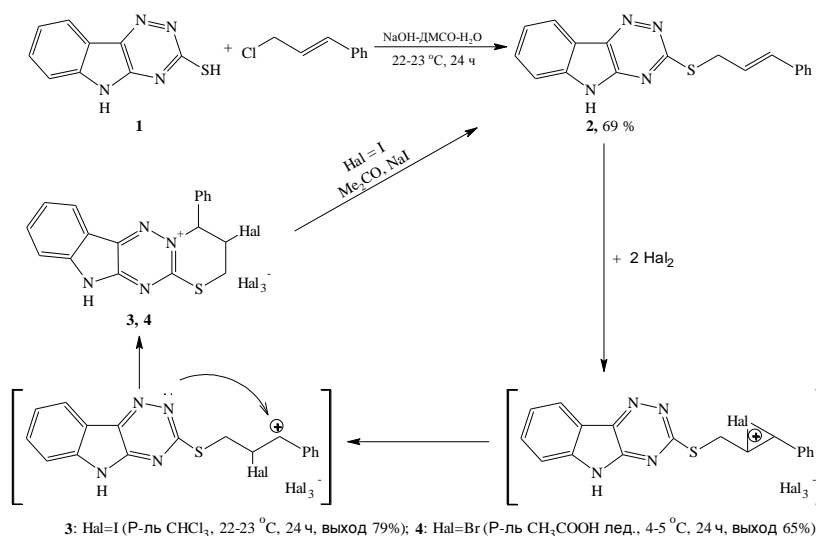
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Ивановской области РФ (грант № 18-43-370018).

СИНТЕЗ И ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ 3-ЦИННАМИЛСУЛЬФАНИЛ-5*H*-[1,2,4]ТРИАЗИНО[5,6-*b*]ИНДОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАЛОГЕНОВ

Старцева А.А., Рыбакова А.В., Ким Д.Г.

Южно-Уральский государственный университет
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76

Многие производные 1,2,4-триазин-3-тиона проявляют биологическую активность. В настоящей работе нами по известной методике [1] был получен 5*H*-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол-3-тион (**1**). Для соединения **1** впервые была осуществлена реакция алкилирования *транс*-циннамилхлоридом в среде NaOH-ДМСО-Н₂O. По данным ЯМР ¹H при этом образуется *транс*-3-циннамилсульфанил-5*H*-[1,2,4]триазино[5,6-*b*]индол (**2**).



Электрофильная внутримолекулярная гетероциклизация соединения **2** под действием галогенов протекает с аннелированием шестичленного триазинового цикла с образованием тригалогенидов 3-галоген-4-фенил-2,3,4,11-тетрагидро[1,3]триазино[3',2':2,3][1,2,4]триазино[5,6-*b*]индолия (**3**, **4**). В литературе известно, что трииодиды органических катионов могут быть переведены в моноиодиды, однако, в нашем случае мы этого не наблюдали. По-видимому, моноиодид является неустойчивым и разлагается до исходного соединения **2**.

1. Азеев Ю.А., Габель Д., Доерфлер У. и др. Новые превращения и возможности функционализации пиримидо[4,5-*e*][1,2,4]триазин-6,8-дионов // Хим.-фарм. журн. 2003. Т. 37, № 5. С. 20–24.

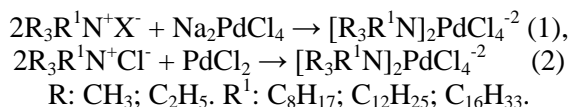
**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНА
НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ТЕТРАХЛОРПАЛЛАДАТОВ ЧЕТВЕРТИЧНОГО АММОНИЯ**

Ворончихина Л.И., Суворова А.М.

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

Металлсодержащие ионные жидкости (ИЖ) с комплексным металл-анионом представляют собой особую группу ИЖ, и в отличие от обычных низкотемпературных ИЖ эти соединения являются твердыми веществами при комнатной температуре. Металл-анионные ИЖ находят широкое применение в органическом синтезе в качестве катализаторов, в области светоизлучающих жидких кристаллов, в электрических и магнитных устройствах.

В настоящей работе представлены результаты по синтезу металл-анионных ИЖ – тетрахлорпалладатов четвертичного аммония и пиридиния, различающихся структурой органического катиона, и изучены их электронные спектры в области 200-800 нм с целью установления взаимодействия катиона и аниона в ионной паре. Металл-анионные комплексы (1, 2) получены двумя путями: реакцией ионного обмена (метатезисом) в случае использования бромидов и иодидов исходных четвертичных солей (1) и реакцией кватернизации при взаимодействии хлоридов аммония и пиридиния с PdCl_2 (2):



Полученные соединения представляют собой твердые окрашенные (темно-красные) вещества, растворимые в ацетонитриле, спирте, ацетоне и не растворимые в воде. Структура соединений подтверждена данными ИК-спектров; чистота продуктов установлена по данным ТСХ.

В связи с тем, что процесс комплексообразования связан с изменением спектральных характеристик как в катионе, так и в анионе, в работе изучены электронные спектры металл-анионных комплексов в УФ и видимой областях в сравнении со спектрами четвертичных солей и Na_2PdCl_4 . Спектры сняты в ацетонитриле при концентрации 10^{-4} моль/л. Смещение полос поглощения в катионе и анионе позволяют судить о взаимодействиях в ионной паре. В видимой области наблюдается поглощение при 452 нм, характерные для PdCl_4^{-2} аниона; при замене неорганического катиона на органический наблюдается гипсохромный сдвиг λ_{max} аниона; влияние аниона PdCl_4^{-2} на органический катион в большей мере сказывается в соединениях пиридиния, нежели в солях аммония, но во всех случаях наблюдается bathochromный сдвиг полосы поглощения катиона.

СИНТЕЗ НОВОЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ ПЕНТАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ 12Н-ХИНОКСАЛИН[2,3- Б]ФЕНОКСАЗИНОВОЙ СИСТЕМЫ

Суржикова Я.И., Ивахненко Е.П.

Южный федеральный университет

344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, д. 105

Работы по изучению хиноксалин[2,3-б]феноксазиновых систем показали, что такие соединения обладают интенсивной флуоресценцией и насыщенным цветом, что перспективно для окрашивания текстильных материалов без потери прочности. Также усиленные люминесцентные свойства после структурных модификаций или связывания с металлом позволяют использовать их в качестве переключаемых датчиков и сенсibilizаторов для солнечных батарей.

В работе мы показали, что взаимодействие *o*-бензохинона **1** с ариламином **2** не останавливается на первой стадии образования феноксазина, а происходит окисление до феноксазинона на воздухе и взаимодействие со второй молекулой ариламина с образованием соединения **3**. Предполагаемый механизм реакции показан на схеме 1.

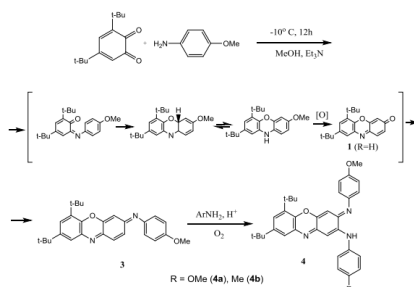


Схема 1 – Синтез N-(6,8-ди-(трет-бутил)-3Н-феноксазин-3-илиден-4-метоксианилина **3** и 6,8-ди-(трет-бутил)-N-(4-метоксифенил)-3-(4-арилимин)-3Н-феноксазин-2-амина **4**

В кислоте соединение **3** реагирует с нуклеофильными аминами, давая соединение **4**. Последующая обработка моноперсульфатом приводит к образованию производных линейнокольцевых пентациклических систем с феноксазиновым и хиноксалиновым кольцами, соединенными через *p*-хинониминное кольцо **5**.



Схема 2 - Синтез 2,4-ди(трет-бутил)-10-метокси-12Н-хиноксалин[2,3-б]феноксазина **5**

Все описанные структуры были доказаны методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и рентгеновской кристаллографии. Квантовый выход флуоресценции соединения **5** (0,35 в гексане) оказался выше, чем измеренные для его структурных аналогов трифенодиоксазинов.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНОГО 2-ХЛОРЦИНХОМЕРНОВОЙ КИСЛОТЫ С ПРОПИОНОВЫМ АНГИДРИДОМ

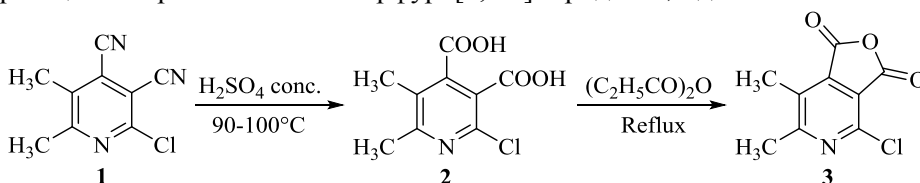
Федосеев С.В.

Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15

Цинкомероновая (пиридин-3,4-дикарбоновая) кислота и ее производные используются при получении биологически активных веществ, например, пиридоксин, а также в производстве координационных полимеров, в частности, с люминесцентными и магнитными свойствами и в качестве красителей для сенсбилизации солнечных батарей.

Ранее было показано, что взаимодействие 2-хлорпиридин-3,4-дикарбонитрила **1** с концентрированной серной кислотой приводит к 2-хлорпиридин-3,4-дикарбоновой кислоте **2** – производное 2-галогенцинхомероновой кислоты) [1].

При дальнейшем исследовании превращений дикарбоновой кислоты **2** было обнаружено, что ее взаимодействие с пропионовым ангидридом приводит к дегидратации с образованием 4-хлорфуоро[3,4-с]пиридин-1,3-диона **3**.



Строение соединения **3** доказано с помощью комплекса физических методов, таких как ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопия и масс-спектрометрия.

Таким образом, в ходе исследования превращений производного 2-галогенцинхомероновой кислоты **2** в среде пропионного ангидрида был синтезирован 4-хлорфуоро[3,4-с]пиридин-1,3-дион **3**.

Важно отметить, что синтез и исследование свойств функционально замещенных пиридинов и пирролов является актуальной задачей современной органической химии и нашего коллектива [2-4].

1. Беликов М.Ю., Ершов О.В., Максимова В.Н., Федосеев С.В. // Журнал органической химии. 2016. Т. 52, № 8. С. 1224–1225.

2. Федосеев С.В., Беликов М.Ю., Ершов О.В. и др. // Журнал органической химии. 2016. Т. 52, № 10. С. 1450–1453.

3. Fedoseev S.V., Belikov M.Y., Ievlev M.Y. et al. // Research on Chemical Intermediates. 2018. V. 44, № 5. P. 3565–3579.

4. Федосеев С.В., Беликов М.Ю., Липин К.В. и др. // Журнал органической химии. 2015. Т. 51, № 8. С. 1208–1209.

Исследование выполнено в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-269.2020.3.

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ИМИДОВ И ФОСФИНИТОВ К α -ЗАМЕЩЕННЫМ АКТИВИРОВАННЫМ АЛКЕНАМ

Фризен А.Д., Губаев А.Ф., Ильин А.В., Галкин В.И.

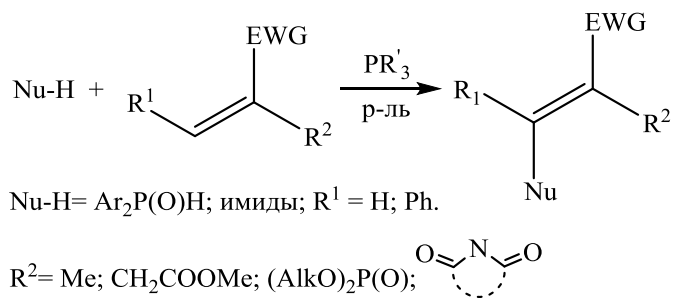
Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Присоединение нуклеофилов по кратным связям алкенов, активированных электроноакцепторными группами, хорошо известно под названием реакции Михаэля. Классически для данных реакций применяют основные катализаторы, к примеру, алкоголяты щелочных металлов, органические основания-амины.

Ранее нашей группой было показано, что третичные фосфины являются отличными катализаторами реакций присоединения гидрофосфорильных соединений по кратным связям алкенов и алкинов. При этом высокий выход продукта можно получить в мягких условиях за 0.5-3 часа, при комнатной температуре.

Хотя для фосфин-катализируемых реакций известно, что заместители у α - или β -атома углерода снижают реакционную способность используемого алкена, нам удалось, варьируя условия реакции, растворитель и концентрацию катализатора, достигнуть выхода более 75% от теоретического.

В качестве исходных α -замещенных алкенов были выбраны: метилметакрилат и диметилитаконат, а также ранее синтезированные α -алкенилфосфонаты и α -имидаокрилаты. Повышение реакционной способности α -замещенных алкенов удалось достигнуть путем увеличения концентрации катализатора в реакционной смеси вплоть до эквимольных соотношений, при этом диарилфосфиниты реагируют даже с α -, β -дизамещенными алкенами с хорошими выходами. В реакциях присоединения к α -имидаокрилатам удалось достигнуть количественных и близких к количественным выходов при концентрации три-*n*-бутилфосфина 5 мольных % за 30 минут, что соответствует результатам, полученным для незамещенного метилакрилата. Заключение и выводы, полученные в ходе работы, будут представлены в тексте доклада.



Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-1822.2020.3.

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СМЕШАННЫХ ДИАЦИЛГИДРАЗИНОВ 2-(О-ТОЛИЛОКСИ)УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С НИКОТИНОВОЙ И ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТАМИ

Харламов В.А.⁽¹⁾, Кудрявцева Т.Н.⁽¹⁾, Климова Л.Г.⁽²⁾

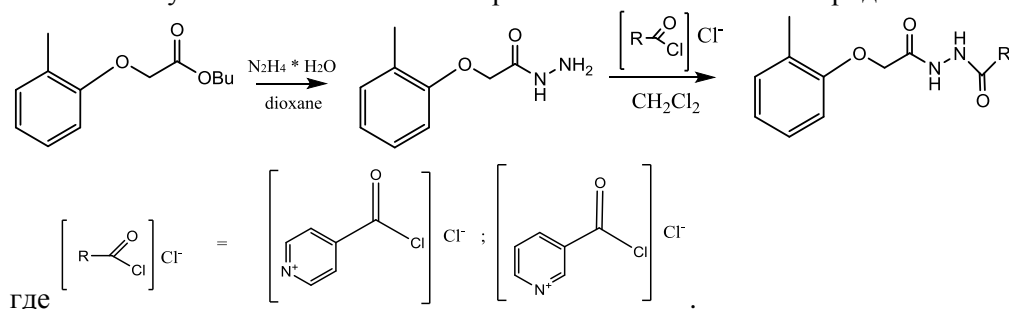
⁽¹⁾ Курский государственный университет
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33

⁽²⁾ Курский государственный медицинский университет
305041, г. Курск, ул. К. Маркса, д. 3

Производные 2-(о-толилокси)уксусной (о-крезоксиуксусной) кислоты хорошо зарекомендовали себя как в качестве биологически активных соединений, поэтому синтез новых соединений данного ряда представляет практический интерес.

Нами были получены диацилгидразиды, содержащие структурные фрагменты о-крезоксиуксусной кислоты и никотиновой (изоникотиновой) кислоты взаимодействием гидразида о-крезоксиуксусной кислоты с хлорангидридом никотиновой (изоникотиновой) кислоты.

Гидразид о-крезоксиуксусной кислоты получали кипячением ее бутилового эфира с трёхкратным избытком гидразина гидрата в среде диоксана. Хлорангидриды никотиновой и изоникотиновой кислот получали в виде гидрохлоридов кипячением указанных кислот в пятикратном избытке тионилхлорида.



К раствору гидразида о-толилоксиуксусной кислоты в метиленхлориде небольшими порциями прибавляли гидрохлорид хлорангидрида никотиновой или изоникотиновой кислоты. Растворитель отгоняли и к остатку прибавляли раствор карбоната натрия. Полученный осадок фильтровали и сушили. Получили выход целевого продукта 70% от теоретического.

Для полученных соединений был осуществлён прогноз биологической активности с помощью программного ресурса PASS Online. Установлено что синтезированные смешанные диацилгидразины с высокой вероятностью могут обладать антимикобактериальной и противотуберкулёзной активностью.

Исследование антибактериальной активности полученных соединений *in vitro* показало наличие незначительной антибактериальной активности по отношению к исследованным штаммам.

**ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ КОЛЛАГЕНА –
ТРЕСКОВОГО И БЫЧЬЕГО – КАК СТРУКТУРНОЙ ЕДИНИЦЫ
В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ СКАФФОЛДОВ**

Часова В.О.⁽¹⁾, Семенычева Л.Л.⁽¹⁾, Егорихина М.Н.⁽²⁾, Митин А.В.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Нижегородский государственный университет
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

⁽²⁾ Приволжский исследовательский медицинский университет
603005, г. Нижний Новгород, пл. Минина и Пожарского, д. 10/1

Биополимеры широко востребованы в тканевой инженерии. Достаточно часто в технологии формирования скаффолдов и биомедицинских клеточных продуктов используются реакции ферментативного гидролиза. В то же время достаточно мало информации о том, какие продукты гидролиза, таких биополимеров как коллаген, участвуют в образовании клеточной матрицы и формируют, в конечном счете, ее структуру.

В состав композита, из которого формируются рассматриваемые фибрин-коллагеновые скаффолды, входит коллаген I типа. Бычий коллаген достаточно широко применяется в скаффолд-технологиях и хорошо зарекомендовал себя в качестве основы для формирования как моно-, так и поликомпонентных скаффолдов [1]. Морской коллаген из рыбьей чешуи, кожи и костей так же используется в качестве материала для матриц.

Ранее было показано, что гидролиз высокомолекулярного трескового коллагена (ТК) независимо от происхождения происходит с достаточно высокой скоростью и в результате образуются гидролизаты коллагена преимущественно с ММ~9 кДа (>80%) [2]. Целью данной работы является сравнение процесса гидролиза бычьего (БК) и трескового (ТК) коллагена в присутствии фермента – тромбина путем сравнения молекулярно-массовых параметров белков методом ГПХ, а также анализ структуры получаемых на их основе фибрин-коллагеновых скаффолдов.

Из данных кривых молекулярно-массового распределения видно, что гидролиз ТК и БК происходит аналогичным способом с образованием двух низкомолекулярных фракций (~17 кДа и 9 кДа) уже после 1 минуты гидролиза и с сохранением небольшого количества высокомолекулярного коллагена. Данные электронного микроскопа говорят о различии в микроструктуре скаффолдов, содержащих различный коллаген.

1. Lu T., Li Y., Chen T. Techniques for Fabrication and Construction of Three-dimensional Scaffolds for Tissue Engineering // Int. J. Nanomedicine. 2013. V. 8. P. 337–350.

2. Семенычева Л.Л., Валетова Н.Б., Часова В.О. и др. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. № 4. С. 27–33.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» НИИХ ННГУ.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ БУТИЛАКРИЛАТА
С ВИНИЛБУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ, ПОЛУЧЕННЫХ
КОМПЕНСАЦИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ
В ПРИСУТСТВИИ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ
«ТРИЭТИЛБОР – КИСЛОРОД», КАК МАКРОИНИЦИАТОРОВ**

Часова Ю.О.⁽¹⁾, Маткивская Ю.О.⁽¹⁾, Курский Ю.А.⁽²⁾

⁽¹⁾ Нижегородский государственный университет
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

⁽²⁾ Нижегородский государственный технический университет
603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24

Перспективные направления использования полимерных материалов тесно связаны с получением высокомолекулярных соединений с новыми свойствами. Хорошо известны оригинальные инициаторы радикальной полимеризации системы, включающие триалкилбораны. При сополимеризации бутилакрилата (БА) с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) при большом избытке и кипении последнего при иницировании системой триэтилборан (ТЭБ) - кислород благодаря участию бороксильного радикала, образующегося при окислении ТЭБ наряду с алкильными и алкоксильными радикалами, формирование части макромолекул чередующегося сополимера происходит по механизму обратимого ингибирования. Представляет интерес изучение возможностей использования в качестве макроинициаторов сополимеров, полученных в условиях компенсационной сополимеризации при использовании систем, включающих триалкилборан в качестве инициаторов.

Целью данной работы является получение и анализ пост-сополимера бутилакрилата с сополимером бутилакрилат-винилбутиловый эфир, полученного с использованием иницирующей системы триэтилбор-кислород.

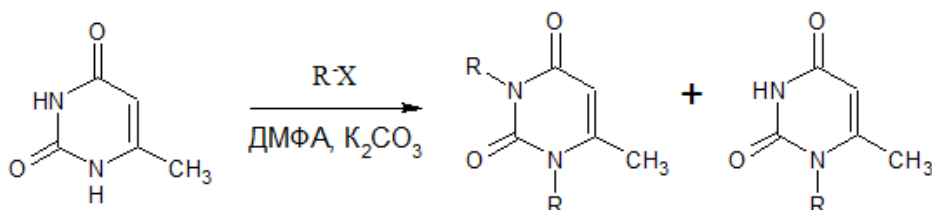
Для проведения пост-сополимеризации сополимер БА-ВБЭ растворяли в избытке ВБЭ, доводили раствор до кипения, вводили новую порцию БА и термостатировали реакционную массу при кипении ВБЭ в течение некоторого времени. Пост-сополимер выделяли из раствора, анализировали состав с использованием метода ИК-спектроскопии и молекулярно-массовые параметры методом гель-проникающей хроматографии.

Наращение среднечисленной молекулярной массы и смещение кривых молекулярно-массового распределения, а также наращение общей массы выделенного из реакционной массы продукта свидетельствуют об образовании пост-сополимера БА с ВБЭ, состав которого по данным ИК-спектроскопии близок к эквимольному.

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ АЛКИЛИРОВАНИЯ И АЦИЛИРОВАНИЯ
6-МЕТИЛУРАЦИЛА***Шубин А.Д., Чигина М.Д.*Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Производные урацила, проявляющие свои противоопухолевое, снотворное, анаболическое, противоязвенное, противовоспалительное, противовирусное, антиоксидантное, антикатаболическое и другие свойства, имеют обширную фармакологическую применяемость. В настоящее время известны не все возможные действия подобных веществ, поэтому в настоящее время является актуальным не только синтез новых соединений, но и анализ и усовершенствование уже известных методов. Целью работы является выявление наиболее эффективных условий реакции алкилирования и ацилирования 6-метилурацила и сравнение алкилирующей способности галогеналканов.

Синтез проведен по схеме:



где R= НОС₆Н₄СО, СlОСС₂Н₄СО.

X= Br, Cl.

Ацилирование 6-метилурацила проведено хлорангидридами салициловой и янтарной кислот в среде диметилформамида (ДМФА) с использованием комплекса межфазного катализатора тетрабутиламмонийбромида (ТБАБ) и К₂СО₃. Смесь веществ разделена с помощью экстракции хлороформом при различных значениях рН. Синтезированные соединения очищены перекристаллизацией.

Проведен синтез моно- и диалкил производных 6-метилурацила в среде ДМФА с помощью катализаторов ТБАБ / ТЭАБ (тетраэтиламмонийбромид) при взаимодействии с бромбутаном и бромоктаном. Полученные смеси веществ были разделены экстракцией хлороформом при различных значениях рН.

Исследованы физические и химические свойства синтезированных соединений: температура плавления и растворимость. Строение подтверждено данными ИК-спектроскопии.

СИНТЕЗ НОВЫХ АДАМАНТАНОСодержащих производных ПИРИДИНА И 1,2,3,6-ТЕТРАГИДРОПИДИНА

Шадрикова В.А., Калмыкова А.П., Климочкин Ю.Н.

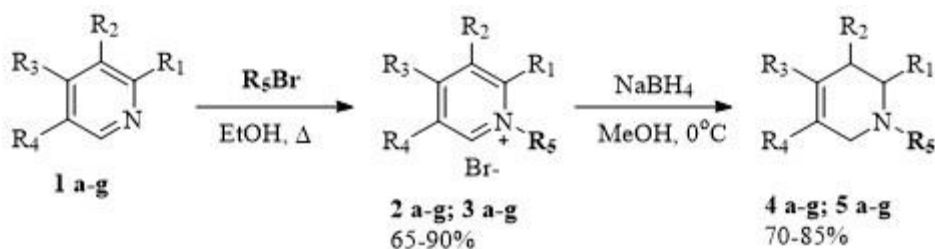
Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Осуществлен синтез бромидов 1-[3-(адамантан-1-ил)аллил]- и 1-[2-(адамантан-1-ил)аллил]-пиридиния а также продуктов их восстановления – соответствующих замещенных 1,2,3,6-тетрагидропиридинов.

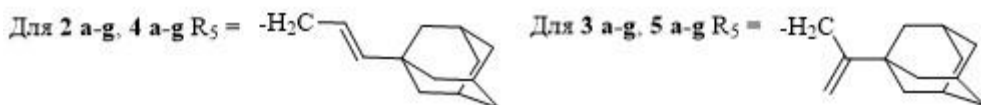
Тетрагидропиридиновые и пиперидиновые системы составляют структурную основу множества синтетических и природных биологически активных соединений. Также известно, что производные аминокатамантана широко применяются как противовирусные, противоопухолевые, противопаркинсонические средства. Большой фармакологический потенциал пиперидинового и адамантанового фрагментов вызывает интерес с точки зрения получения новых молекул и изучения их биологических свойств.

Подходом к новым производным пиперидина являются превращения на основе 1,2,3,6-тетрагидропиридинов, которые, в свою очередь, могут быть получены восстановлением четвертичных пиридиниевых солей.

Нами были получены продукты N-алкилирования пиридина и его метилированных производных (**1a-g**) 1-(3-бромпроп-1-ен-1-ил)-адамантаном и 1-(3-бромпроп-1-ен-2-ил)-адамантаном. Затем полученные соли **2 a-g** и **3 a-g** были введены в реакцию с NaBH_4 в MeOH , что позволило получить серию новых 1,2,3,6-тетрагидропиридинов **4 a-g** и **5 a-g**.



$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4 = \text{H}$ или CH_3



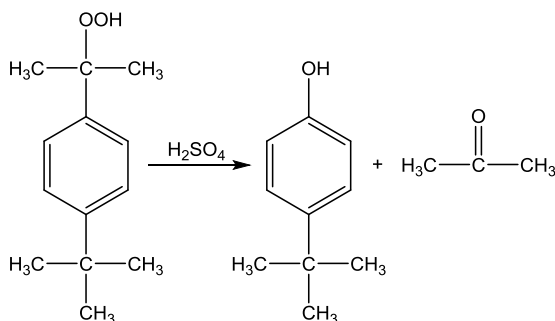
Строение полученных соединений подтверждено на основании интерпретации спектральных данных (ИК, ГХ-МС, ЯМР ^1H , ^{13}C и DEPT).

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
ГИДРОПЕРОКСИДА ПАРА-ТРЕТ-БУТИЛКУМОЛА**

*Яркина Е.М., Денисова Е.М., Камнева А.А., Курганова Е.А.,
Фролов А.С., Кошель Г.Н.*

Ярославский государственный технический университет
150023, г. Ярославль, Московский пр., д. 88

В современном нефтехимическом и основном органическом синтезе большое практическое и научное значение имеют гомогенные кислотно-каталитические реакции. Особое место среди них принадлежит реакции кислотного разложения гидропероксида (ГП) изопропилбензола, которая лежит в основе одной из определяющих стадий кумольного процесса получения фенола и ацетона. В настоящее время разрабатывается ряд технологий, которые позволяют получать алкильные производные фенола совместно с ацетоном. В первую очередь речь идет о процессе, базирующемся на аэробном жидкофазном окислении *пара-трет*-бутилкумола (ПТБК) до третичного ГП, кислотное разложение которого приводит к образованию целевых продуктов – *пара-трет*-бутилфенола (ПТБФ) и ацетона:



Данная реакция составляет основу одной из ключевых стадий разрабатываемого метода получения ПТБФ. Следует отметить, что сфера применения ПТБФ постоянно расширяется, охватывая производство антиоксидантов, пестицидов, каучуков, лаков, красок и, в последнее время, фармацевтических препаратов. Все выше изложенное определяет актуальность проведения исследований, направленных на изучение закономерностей реакции кислотного разложения ГП ПТБК до ПТБФ.

Были изучены закономерности кислотного разложения третичного ГП ПТБК до ПТБФ и ацетона. Исследовано влияние температуры, концентрации катализатора и начальной концентрации ГП ПТБК на процесс его кислотного разложения в среде ацетона. Выбраны условия, обеспечивающие получение ПТБФ с выходом 92 %. Составлена кинетическая модель реакции кислотного разложения гидропероксида ПТБК в присутствии концентрированной серной кислоты в качестве катализатора.

**МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ АЛЮМООКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ***Ахмедьянова Р.А., Васильева Э.А., Мухамедзянов Р.Р.*Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68

Катализаторы на основе металлов переменной валентности, в частности, марганца, находят применение в процессе окисления углеводородов до оксигенатов и в процессе обезвреживания сточных вод. Применение гетерогенного катализа позволяет увеличить эффективность процессов и скорости окисления углеводородов [1, 2].

Нанесенные на Al_2O_3 (248 m^2/g) катализаторы готовили пропиткой носителя по влагопоглощению. Количество взятой соли рассчитывали таким образом, чтобы после высушивания и прокаливания образцов, содержание полученного марганца соответствовало 1,96-8,17% масс. Синтезированные катализаторы были изучены методами ИК-, УФ-спектроскопии и рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа. Адсорбционно-структурные характеристики катализаторов: сорбционный объем (по воде) 60-65%, средний диаметр пор 130-155 Å, удельная поверхность по адсорбции азота 160-275 m^2/g .

Лабораторные испытания катализаторов проводили на установке периодического действия со стационарным слоем катализатора, состоящей из блока подготовки кислородно-азотной смеси, термостат, насоса для подачи углеводорода, реактора окисления, блока контроля параметрами процесса. Анализ исходных веществ и реакционной массы окисления осуществляли хроматографическим методом.

В подобранных оптимальных условиях: температура, время реакции, давление, объемная скорость подачи кислородно-азотной смеси в реактор, концентрации катализатора и кислорода максимальная конверсия парафинового углеводорода составила 58,74 %, а содержание целевых кислородсодержащих соединений в реакционной массе 52,59 %.

1. Савельев С.Н., Савельева А.В., Фридланд С.В. Исследование процесса окисления углеводородов кислородом воздуха с использованием гетерогенного катализатора и технологическое решение его регенерации // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19, № 18.

2. Васильева Э.А., Мухамедзянов Р.Р., Ситмуратов Т.С. Каталитическая активность гетерогенных катализаторов на основе оксида марганца в процессе окисления этилбензола // 71-я Всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. Ярославль, 2018. С. 249–252.

Данная работа выполнена в рамках Государственного задания «Катализ в нефтепереработке и нефтегазохимии», соглашение № 075-00315-20-01 от 04.06.2020 г.

ПРЕВРАЩЕНИЯ 1-(2-ФЕНИЛ-2-ГИДРОКСИЭТИЛ)-1,2,3,6-ТЕТРАГИДРОПИРИДИНОВ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

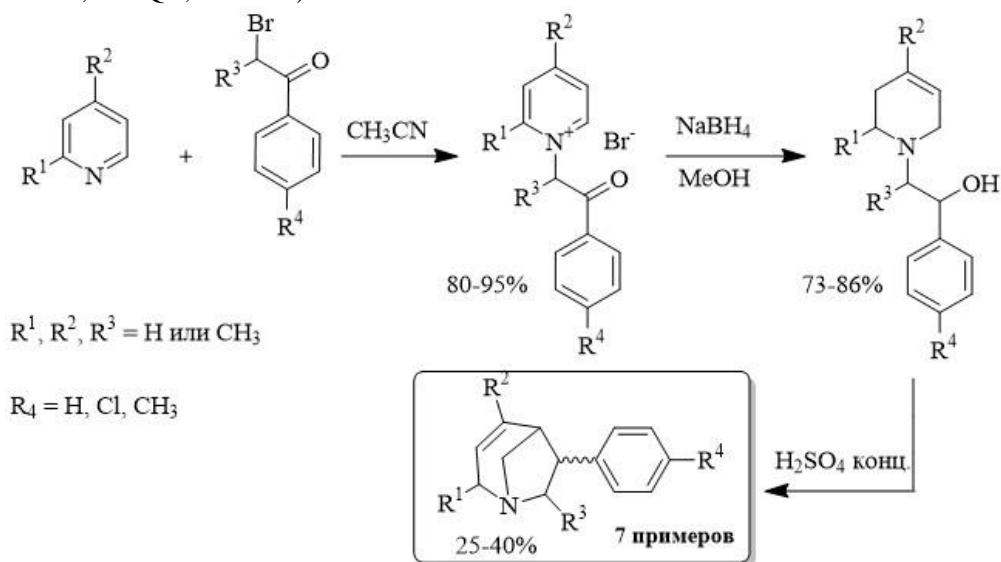
Шадрикова В.А., Панова А.В., Климочкин Ю.Н.

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Осуществлен синтез серии 6-фенил-1-азабицикло[3.2.1]октенов из 1-(2-фенил-2-гидроксиэтил)-1,2,3,6-тетрагидропиридинов в кислой среде.

Насыщенные гетероциклические системы приобретают все большую популярность в дизайне новых лекарственных средств ввиду их структурного разнообразия, конформационной подвижности, липофильности, сродства к сайтам связывания биомишеней, наличия асимметрических центров и др. Остов азабицикло[3.2.1]октана входит в состав большого числа природных алкалоидов и лекарственных средств с широким спектром действия: спазмолитической, анальгетической, анти-нейродегенеративной активностью.

В продолжение работы по исследованию внутримолекулярных циклизаций 1,2,3,6-тетрагидропиридинов под действием сильной кислоты нами были получены соответствующие тетрагидропроизводные восстановлением NaBH_4 в MeOH продуктов *N*-алкилирования пиридина и его гомологов 2-бром-1-фенилэтаном и его производными. В результате взаимодействия 1-(2-фенил-2-гидроксиэтил)-1,2,3,6-тетрагидропиридинов с концентрированной серной кислотой была получена серия -фенил-1-азабицикло[3.2.1]октенов с выходом от низких до умеренных. Строение полученных соединений подтверждено на основании интерпретации спектральных данных (ИК, ГХ-МС, ЯМР ^1H , ^{13}C и DEPT, HMBC, HMQC, NOESY).



АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Abdullayeva Sh.S.*, 262
Bakhtiyarly I.B., 262
Bychkov A.L., 167
Daou R., 198
Dome K.V., 167
Elkalashy Sh.I., 25
Gonzalez J.M., 351
Guilmeau E., 198
Hébert S., 198
Kurbanova R.J., 262
Kurlyandskaya G.V., 351
Lebedev O., 198
Lepalovskij V.N., 351
Maignan A., 198
Soliman T.S., 25
Toticaguena Gorriño J., 351
Vshivkov S.A., 25
Абакумова Е.В., 352
Абарбанель Н.В., 49
Абашев Р.М., 205, 215
Аббасова Н.И., 372
Абдрахманова А.К., 373, 381
Абдуллаева Ф.А., 440
Абдуллаева Ш.С., 263
Абдухалилов О.М., 76
Абрамян М.К., 158
Аванесов М.М., 379
Авдеев А.А., 26
Аверкиев И.К., 291
Агаев А.И., 372
Агаева З.Р., 190
Агафонова В.А., 407
Адамова Л.В., 8, 15, 36, 47
Адамян А.Н., 62
Аджиенко В.В., 63
Азев Ю.А., 423
Азев Ю.Н., 106
Айсаринова Д.Т., 213
Акамова Е.В., 50, 102
Акберова Н.И., 271
Акрамов Д.Ф., 214
Аксенова Т.В., 237
Акулов Д.А., 215
Алиева Ф.С., 176
Аликина Е.Н., 89, 97, 165, 185
Алифханова Л.М.к., 88, 91, 132, 166
Альхамова А.Д., 216
Алябышева И.В., 305, 319
Амдур А.М., 199
Амелина Н.С., 306
Амерханова Ш.К., 265, 364
Амиров А.М., 255
Ананьев М.В., 200, 293, 342
Андреев Р.Д., 307
Андрейков Е.И., 13
Андырева В.В., 159
Анимица И.Е., 286, 295, 307, 309, 313, 314, 316, 317, 318, 329, 331, 339, 340, 343, 355, 358, 361
Анохина И.А., 286, 313
Антипинская Е.А., 217
Антонкин Н.С., 433
Антонов Б.Д., 298, 320, 321
Антропова А.Н., 312
Аринова А.Б., 353
Аристова У.М., 435
Армянинова Е.Д., 77
Архипцев И.С., 160
Астапов А.В., 61, 66
Астафьева С.А., 14, 21
Атрепьева Л.В., 448
Аунг Ко Зо, 27
Ахмадеев А.Р., 200
Ахмедьянова Р.А., 356, 476

- Бавыкина Л.А.*, 51
Багина А.В., 105
Бадалова Р.Я., 371
Баженова П.А., 218
Бажин Д.Н., 431
Базуева М.В., 213, 219
Базутин А.С., 434
Баймуратов М.Р., 435
Байрамова Е.А., 264
Байсымакова А.Е., 265
Бакиева О.Р., 291
Бакулев В.А., 399, 408
Бакшеев Е.О., 341
Балабанов С.С., 374
Балдина А.С., 294
Барабанов М.А., 395, 397, 420
Баранов Н.В., 214, 229, 258
Баранова А.С., 161
Баранова Н.В., 172
Барков А.Ю., 392, 405, 407, 424
Бастрон И.А., 220
Батенькова А.С., 266
Бахманова Ф.Н., 162
Бахтиярлы И.Б., 263, 272
Бахтиярова Ю.В., 389
Безбородов К.А., 308
Безгина М.Д., 399, 408
Безруков Д.С., 270
Белая Е.А., 327
Беликов М.Ю., 436
Белина Е.С., 106
Белов Н.А., 445
Белова И.А., 22
Белова К.Г., 295, 331, 343
Белозерова А.А., 107
Белозерова К.А., 201
Белькин Е.А., 78
Бельская К.И., 108
Бельская Н.П., 410, 428, 429
Бельцева А.В., 248
Беляков С.А., 287, 293
Бердникова А.А., 309
Бережная А.Г., 354, 379
Березкина Т.В., 399, 408
Берёскина П.А., 341
Береснева Т.П., 109
Берсенева М.А., 289, 296, 310
Бехбудова С.К., 272, 440
Бирюков А.И., 306, 378
Блынская Е.В., 63
Бобаренко А.В., 110
Боброва К.О., 288
Богатова П.С., 311
Богатырёва Н.Н., 138
Бондарева Л.П., 180
Борисова М.В., 111
Боровикова Ю.А., 312
Боровитин Д.С., 221, 235
Бородулина Е.Н., 355
Бороздин А.В., 350
Босикова Ю.Н., 168
Боталов М.С., 334
Брайнина Х.З., 191
Брюзгина А.В., 203, 210, 222, 232, 253, 267, 276
Бугаёва А.В., 28
Буев Е.М., 401, 421
Бузина А.Ф., 286, 313
Бургарт Я.В., 396, 431
Бурдин М.И., 112
Бурдина А.А., 113
Бурков А.А., 18
Бурмистров В.А., 236, 261, 308, 333, 345
Буряк А.А., 314
Буторова И.А., 52
Бухаринова М.А., 114, 151, 163
Бучина П.В., 115
Бушкова О.В., 202
Бушуев А.Н., 35

- Буянова Е.С., 228, 230, 231, 233, 238, 240, 242, 243, 244, 245
Бычков А.Л., 55
Вайсман В.О., 437
Валова М.С., 92
Ванина А.С., 268
Вара О.А., 52
Варламова А.А., 164
Васильев А.Н., 438
Васильева Э.А., 356, 476
Васин Д.А., 315
Ватлин Д.А., 146, 202
Вахмянина С.А., 99
Вахрушев А.В., 384
Вдовин Г.К., 330
Векилова Р.М., 372
Вербицкий Е.В., 142
Веретенникова Е.А., 385
Верещагин А.Н., 462
Веснин Р.Л., 9, 18
Визнер А.С., 203, 276
Викторова В.В., 386, 430
Висурханова Я.А., 382
Власенко Ю.А., 433, 439
Власова М.А., 223
Воздвиженская О.А., 427
Волков М.С., 29
Волкова Н.Е., 211, 213, 216, 218, 219, 220, 223, 226, 241, 251, 259, 266, 283
Волошин Б.В., 200
Вольфсон С.И., 10, 56
Воробьев А.С., 204
Воробьева М.И., 116
Ворончихина Е.А., 101
Ворончихина Л.И., 466
Воротников В.А., 287, 293
Вохмянин М.А., 9
Вишников С.А., 4, 19, 20, 24, 26, 33, 38, 46
Вьюгин Н.А., 288
Габов И.С., 387
Гаверилова Л.Я., 211, 216, 219, 220, 223, 226
Гаврищук Е.М., 374
Гагарин И.Д., 201
Гаджиева С.Р., 162, 177
Газизуллина Е.Р., 111, 121, 140, 148
Газизянова А.Р., 79
Галайда А.П., 216, 226
Галашев А.Е., 204, 360
Галеева А.И., 53
Галиева Н.А., 399, 408
Галишева А.О., 309, 314, 316, 318, 355, 358, 361
Галкин В.И., 389, 469
Галяметдинов Ю.Г., 53
Галяс А.Г., 20, 26, 46
Гамидов Р.Г., 371, 372
Гасымов В.А., 371
Гвоздков В.А., 54
Гвоздкова А.О., 80
Гевел Т.А., 357
Герасимова Е.Л., 111, 121, 140, 148
Гилев А.Р., 221, 235, 256, 279
Глазырина Ю.А., 131, 154
Головачев И.Б., 283
Голодков О.Н., 49
Голуб А.Я., 112
Гольшева Ю.С., 165
Горбачев А.В., 10
Горбунова Е.В., 409
Гордеев Е.В., 289, 296
Гребенькова В.О., 166
Грехнева Е.В., 70
Гришин И.Д., 451
Груздев Д.А., 403
Губаев А.Ф., 469

- Гурьянова А.А., 341
Гусева А.Ф., 325
Гусейнов Э.Р., 440
Давыдов А.Г., 224, 225
Данилина Е.И., 120, 171
Данилов Д.А., 113, 139
Даринцева А.Б., 336, 337
Дегтев М.И., 159
Дементьев К.В., 441
Демиденко Д.А., 117
Демидов М.Р., 442
Демидова К.И., 207
Дёмин А.М., 384
Демина Т.М., 207
Деникаев А.Д., 388
Денисова Е.М., 475
Денисова С.А., 169
Денисова Т.П., 189
Джуманиязов Т.Х., 410
Дзюба М.Ю., 338
Дипаниоти Я.С., 317
Дмитриева А.А., 318, 358
Дмитриева Д.А., 118
Дмитриенко В.П., 353
Докутович В.Н., 288
Долгова Я.В., 389
Домбровская М.А., 141
Доме К.В., 55
Донина М.В., 27, 41
Доровская Е.С., 168
Драчев А.М., 169
Дружинина О.А., 319
Дубов М.О., 443
Дудкин А.В., 54
Дунаева В.В., 444
Дурбаева С.К., 445
Дягилева А.И., 226
Евсеев М.Е., 81
Евстигнеев М.П., 432
Егорихина М.Н., 471
Егоров А.С., 56
Егорова А.В., 343
Елохов А.М., 82, 84, 98
Елтышев А.К., 410, 429
Елишина Л.А., 350
Елькин О.В., 35
Ельцов Д.А., 83
Ельцов О.С., 423, 432
Ельчищева Ю.Б., 77, 104, 143, 156
Емельянов В.В., 121
Емельянова Ю.В., 231, 243
Еремин В.А., 200, 342
Еремин С.А., 194
Ермолаева Т.Н., 181, 186
Ермолин Д.В., 175
Ефанов С.А., 70
Ефимова А.Н., 325
Ефремов А.Н., 411
Ждановских В.О., 119
Жеребцов Д.А., 459
Животенко Т.С., 178
Жук С.И., 357
Жукова З.А., 359
Журавлева М.В., 170
Заболотных С.А., 84
Загоскин М.А., 109
Зайдуллина Р.А., 85
Зайко А.А., 170
Зайков Ю.П., 303, 323, 347, 349, 357, 366, 375
Зайцева А.С., 445
Зайцева К.Д., 175
Зайцева П.В., 83
Закирова Л.Ю., 446
Закирьянов П.О., 227
Заляева Э.Р., 11
Захарова Д.М., 120, 171
Звягинцева Е.С., 412
Зейналов С.Б., 440

- Земова Ю.С.*, 30
Земцова М.Н., 463
Зимницкий Н.С., 388
Зубков В.Г., 241
Зуев А.Ю., 212, 227, 282
Зяйкин Е.И., 390
Ибрагимов А.Г., 391, 406
Ибрагимов А.И., 372
Иваничкина К.А., 360
Иванов А.А., 57, 58, 269
Иванов А.В., 155, 290, 337
Иванов В.А., 174
Иванов И.Л., 200, 212, 227, 281
Иванов С.Н., 447
Иванова А.А., 361
Иванова А.В., 111, 121, 135, 140, 144, 148
Иванова М.В., 86
Иванова Н.М., 382
Иванова Ю.Б., 458
Ивахненко Е.П., 467
Ивойлова А.В., 135, 144, 423
Игдисанова Д.И., 121
Игнатова А.В., 447
Иевлев М.Ю., 436
Измоденов Д.В., 270
Изможерова А.И., 31
Изотова Е.Д., 271
Иконников В.Б., 374
Ильин А.В., 469
Ильина А.В., 448
Ильина Е.А., 320, 321
Ильина И.Е., 337
Ильинова К.О., 12
Ильченко А.Ю., 32
Иманова Н.А., 190
Исаков А.В., 323, 347
Исламов В.А., 101
Ишмухаметова И.Р., 391
Кабак А.С., 13
Казанцев Д.А., 413
Каймиева О.С., 240, 250, 260
Калинина Е.Г., 207
Калинина Н.Ю., 123
Калинина О.В., 122
Калинкин М.О., 205, 215
Калмыкова А.П., 474
Камнева А.А., 475
Каморзин Б.Б., 275
Капитанова Е.И., 95, 96, 115, 127
Карасева Н.А., 54
Карионова П.А., 228
Карпенко К.А., 462
Карпова С.В., 124
Карфидов Э.А., 362, 365
Карчевский А.В., 172
Касимова А.Ф., 291
Касьянова А.В., 125
Катасонова О.Н., 184
Катеринич М.Д., 449
Кашапова Р.И., 102
Кашкай А.М., 450
Келлерман Д.Г., 205
Киенская К.И., 51
Килина А.А., 283
Ким Д.Г., 465
Кириллов Е.В., 334
Кисеев В.М., 38
Киселёв А.Н., 458
Киселев Е.А., 221, 235, 256, 279
Кислов Е.В., 229
Клещина Н.Н., 275
Климова А.В., 230
Климова Л.Г., 441, 470
Климочкин Ю.Н., 435, 442, 463, 474, 477
Князева Н.А., 451
Коваленко Л.Ю., 236, 261, 308, 333
Кожевников В.Л., 217, 257

- Кожевников В.Н.*, 432
Кожевникова Н.С., 311, 324
Козицина А.Н., 85, 106, 110, 119, 130, 133, 135, 142, 144, 149, 152
Козлова А.А., 231
Козлова М.М., 59
Козулин Д.А., 35
Кокорина Л.А., 87, 182
Коломиец Е.С., 232
Кондрашин А.В., 33
Коптяева О.С., 423
Копытова Е.В., 126
Корнилицина Е.В., 14
Коробов Н.А., 173
Корона Д.В., 326, 340
Кортаев В.Ю., 388, 415, 422
Коротких А.И., 99
Корякова О.В., 92
Косов А.В., 363
Кочева А.Н., 34
Кочергина Д.Э., 233
Кочетова Н.А., 299, 312, 322, 326, 335, 359
Кочнев И.А., 392, 405, 407, 424
Кошель Г.Н., 475
Коюшева М.В., 234
Крайнова Д.А., 209
Красильников В.А., 428
Красильникова О.Д., 127
Краснов В.П., 384, 403, 427
Кривобородов Ю.Р., 302
Кривощепов А.Ф., 52, 63, 71
Кропачева О.И., 40
Кропачева Т.Н., 79
Крылов А.А., 231, 233, 243
Крюков Д.М., 414
Кряжевских В.А., 35
Кудашева Е.В., 235
Кудрявцев Т.А., 452
Кудрявцева Т.Н., 70, 441, 448, 452, 470
Кудякова Ю.С., 431
Кузинкина М.И., 322
Кузнецов Д.Н., 60, 456
Кузнецов И.О., 60
Кузнецова А.А., 453
Кузнецова Е.В., 232
Кузнецова Е.Д., 36, 47
Кузьмин А.В., 209, 287, 290, 293
Кузьмина В.А., 454
Кулаков В.Н., 128
Кулик Н.П., 328
Кульченко Е.А., 61
Курашкин С.В., 374
Курганова Е.А., 475
Курилова Н.М., 37
Курляндская Г.В., 170, 182, 344
Курский Ю.А., 472
Кутявина А.Д., 292
Кутяшев И.Б., 388, 415, 422
Кухта Г.О., 61
Кучин И.А., 38
Кучменко Т.А., 158, 193
Кучурова А.К., 62
Лавринцов И.Н., 236
Лакиза Н.В., 122, 147, 153, 234
Лантушенко А.О., 432
Лантев М.В., 323
Лебедева Е.А., 14, 21
Лебедева Е.Л., 78, 118, 126, 136, 145
Лебедева О.Е., 17
Левина А.А., 238, 244
Левит Г.Л., 403, 427
Легонькова В.С., 237
Лейбин И.В., 270
Лекомцева Е.Э., 324
Леонидова О.Н., 297
Леонова А.М., 363

- Леонова М.В., 435
Леонова Н.А., 455
Леонова Н.М., 363
Лепаков А.Ю., 415
Лепаловский В.Н., 344
Лепешкин И.О., 354
Лесничёва А.С., 287, 293
Липин К.В., 436
Лисиенко Д.Г., 141
Лисина С.С., 376
Лисицкая Р.П., 179
Лобзова В.А., 129
Ложкин А.С., 174
Лозинская Е.Ф., 160, 175, 268
Локоцкова А.П., 238
Ломовский О.И., 55
Лопатин Д.А., 325
Лопунова К.Я., 88
Лоханина С.Ю., 86
Луговицкая Т.Н., 68
Лузанов П.Д., 326
Лунин В.А., 63
Лыщиков А.Н., 438
Лягаева Ю.Г., 300, 301, 330
Лялин Е.Д., 320, 321
Лялина К.Д., 128
Ляпустин Д.Н., 393
Мавлонов М.Х., 456
Магомедов Р.Н., 368
Майорова А.В., 123
Маклакова А.В., 223, 266
Макогон А.Г., 327
Максимова Е.Н., 170
Максимчук Т.Ю., 239
Макулова В.С., 22
Малахов С.Н., 65
Малахова Н.А., 134, 135, 144
Маленьких Н.А., 416
Мальшев А.С., 381
Мальшева Н.Н., 85, 142
Мальшикин Д.А., 212, 277, 278, 280, 281, 282
Мамардашвили Н.Ж., 460
Мамедова Ч.А., 176
Манас Кызы А., 15
Мансуров В.А., 89
Мансуров Р.Р., 23, 42
Марданова В.И., 177
Маркеев В.Б., 63
Маркелова Н.И., 328
Маркин А.В., 49
Марков В.Ф., 59, 292
Маркова А.И., 73
Мартемьянова Д.Н., 317, 329
Мартынов К.В., 394
Мартьянов Г.С., 395
Марютина Т.А., 67, 184, 196, 368
Масан Д.А., 33
Маскаева Л.А., 292
Маскаева Л.Н., 59, 248, 311, 324
Маслаков П.А., 187, 188
Маслакова Т.И., 187, 188
Матвеев Е.С., 299, 312, 322, 335, 359
Маткивская Ю.О., 472
Матяшева В.С., 142
Махмудиярова Н.Н., 391, 406
Мацнева Д.А., 396
Машковцев М.А., 289, 296, 341
Маякова А.С., 240
Медведев Д.А., 300, 301, 330
Медведева М.В., 130
Медведева Н.А., 367, 369
Межевой И.Н., 464
Меленцова А.А., 241
Мельник Е.А., 90
Мельниченко В.Э., 452
Мендецкая О.Д., 242
Мережникова О.И., 91
Меренцов А.И., 206

- Мешандин А.Г.*, 71
Миловидова А.Г., 436
Мирзоева А., 263
Мирзоева А.А., 272
Миронова А.А., 367
Миронова М.А., 131
Митин А.В., 471
Михайловская З.А., 228, 230, 242, 245
Михалёва Л.А., 119
Михалева М.П., 132
Михеева А.Д., 417
Михневич Е.А., 39, 43
Моденова Е.А., 133
Можаровская П.Н., 134
Мокрушина А.Г., 231, 243
Морозов М.В., 389
Морозова М.В., 264
Мосеев Т.Д., 130
Москалюк О.А., 16
Мошкин В.С., 394, 401, 409, 421
Муравлева А.М., 294
Мусин Б.М., 364
Мусина Н.С., 67, 196
Мусяк В.В., 427
Муфлиханова Л.Р., 244
Мухамедзянов Р.Р., 356, 476
Мучкина Е.А., 331
Мушников П.Н., 365
Мычинко М.Ю., 283
Мясников Д.А., 332
Мясникова В.С., 50
Нагдалиева Ю.Р., 450
Надольский А.Л., 19
Накисько Е.Ю., 17
Наливайко К.А., 294
Насакин О.Е., 438
Наумов Н.А., 418
Негуторов Н.В., 419
Нелюбина А.С., 18
Немченко В.А., 283
Неугодникова А.Н., 92
Неудачина Л.К., 78, 81, 88, 90, 91, 95, 96, 100, 112, 115, 117, 118, 126, 127, 132, 136, 145, 150, 166
Нехорошева Д.С., 93
Никитина А.А., 245
Никитина Е.В., 362, 365
Никитина Е.Ю., 426
Никифорова А.А., 135
Никишаева Д.М., 64
Никишин И.И., 65
Николаев А.Ю., 366
Николайчикова Е.В., 40
Никольский В.М., 164
Никулин С.С., 178
Новик А.О., 419
Новиков А.Ю., 277, 278
Новиков И.В., 370
Новожилова Е.А., 333
Носова Э.В., 106
Носовец В.С., 246
Нохрин С.С., 322
Нургалиев А.М., 420
Нурмухаметова К.Р., 136
Ньян Линн Наинг, 27
Ньян Хтет Лин, 41
Обабков Д.В., 397
Обрубцова А.В., 295, 331
Обыденнов Д.Л., 386, 400, 402, 417, 418, 430
Ожиганов М.Э., 279
Озеров Г.К., 270
Окилов Б.Р., 334
Окунева Т.Г., 124
Олейникова Е.А., 178
Онучина К.К., 140
Орлова А.А., 336
Орлова К.А., 335

- Осинцева А.П., 421
Осипов Д.В., 442
Осипова В.А., 81, 150, 395
Останина Т.Н., 336, 337
Остроушко А.А., 201, 247
Осянин В.А., 442
Охохонин А.В., 110, 133, 149, 152
Павленко О.Б., 366
Павлов П.Т., 77, 104
Павлова И.А., 42
Павловская А.Р., 273
Панащенко И.А., 336, 337
Панова А.В., 477
Пахомов П.М., 62, 73
Пахомов С.П., 459
Пачина С.П., 295
Пашкевич Д.С., 445
Пегеев Н.Л., 457
Пелегов Д.В., 208
Пенкаль А.М., 451
Первова И.Г., 187, 188
Перегудов Ю.С., 61, 66
Пермякова А.Е., 247
Першина С.В., 338
Пестерева Н.Н., 325
Пестов А.В., 112, 132, 153, 234, 385, 387, 390, 395, 397, 412, 413, 416, 420, 425
Петрова М.С., 137
Петрова С.А., 217, 238, 244
Петрова Ю.С., 88, 91, 95, 96, 115, 126, 127, 132, 166
Петухов Д.В., 138
Петухов И.В., 376
Петухова А.А., 130
Печищева Н.В., 107
Пикалов С.М., 239
Пикалова Е.Ю., 239, 254, 346
Пикалова Н.С., 346
Пикуло А.А., 139
Пирогов А.Н., 274
Писарева Т.А., 348
Питус В.А., 119
Плеханов М.С., 287, 290, 293
Плотникова А.О., 458
Подгорбунских Е.М., 55
Подгорнов В.М., 179
Поздин А.В., 248
Поздняков П.А., 66
Покатилов Ф.А., 50
Поливода Д.О., 289, 296
Политов Б.В., 217, 257
Полозов М.А., 459
Полозова В.В., 459
Полынов В.А., 170
Пономарёв А.В., 341
Попова А.С., 94
Постников М.С., 206, 249
Постников П.С., 433
Потапова Т.Ю., 180
Потокина А.А., 181
Потураев П.С., 367
Припахайло А.В., 368
Прохорова П.Е., 414
Пузачев С.А., 339
Пузырев И.С., 81, 100, 385
Пупышев А.А., 83, 123
Пуховская С.Г., 458
Пыхова Н.В., 419
Пьянков Д.В., 369
Пятина В.В., 9
Радостева Е.Р., 140
Разгуляева В.М., 297
Ракитянская И.Л., 332
Расин О.В., 122
Расковалов А.А., 209, 298
Раянова Д.Д., 446
Решетников С.М., 291, 348
Родионова А.П., 390
Романов С.Р., 389

- Романова Д.О.*, 141
Романова Ю.Н., 67
Роммель М.В., 182
Рудаков М.А., 271
Руденко А.О., 330
Рудик И.С., 183
Русакова Д.С., 207
Русанов А.И., 460
Русинов В.Л., 393
Русинов Г.Л., 142
Русинова Е.В., 24, 26, 29, 38
Русских О.В., 239, 247, 254
Рыбакова А.В., 465
Рыбина Е.А., 425
Рыбников А.С., 19
Рыжков Ф.В., 461
Рыжкова Ю.Е., 455, 461, 462
Рылкина М.В., 377, 380
Рычков В.Н., 334, 341
Рябин А.А., 208
Рябухина В.Г., 252
Сабирова И.Э., 250
Сабутова А.Б., 398
Савельев Д.А., 399, 408
Савельева О.А., 251
Савин Д.В., 374
Савонина Е.Ю., 184
Савостина А.О., 463
Саетова Н.С., 209
Сайгушкина А.А., 142
Сайко И.А., 298
Салимуллина Э.Р., 185
Салин А.В., 404
Салионова А.Р., 95
Салоутин В.И., 396, 431
Салтыкова М.С., 143
Саматов О.М., 87
Санников М.С., 422
Санникова Н.Ю., 178
Сасин Д.И., 441
Сафронов А.П., 12, 23, 28, 32, 36, 37, 39, 42, 43, 47, 170, 189, 207
Сафронов Н.Е., 428
Сбитнева С.В., 68
Свалова Т.С., 85, 119, 130, 142
Свирский И.А., 352, 370
Свищев А.С., 299
Седнев А.Л., 281
Седнев-Луговец А.Л., 277, 280
Семякина Н.Е., 64
Селезнева Н.В., 214, 229
Селиванова Н.М., 53
Селиверстова Е.А., 423
Селиверстова И.С., 186
Селянина Т.В., 144
Семавина М.Б., 145
Семенец В.С., 252
Семенова А.М., 416
Семенова Н.А., 146
Семенычева Л.Л., 471
Сёмкин М.А., 274
Середа В.В., 212, 281, 282
Серова А.В., 187, 188
Сидорова Л.П., 121
Сидорук А.Р., 147
Симбирцева А.Е., 400
Симонов Н.С., 424
Симонова Е.В., 87
Синельщикова А.Р., 96
Синицкий А.В., 270
Скачков А.А., 370
Скорнякова А.С., 97
Скрипченко С.Ю., 294, 373
Скугорева С.Г., 76
Смелов А.О., 340
Смирнова Н.Н., 49
Смородина А.А., 401
Собин С.Э., 459
Соболева Е.А., 382
Соколова Е.Д., 209

- Солодовникова П.А., 341
Солодянкин А.А., 342
Солодянкина Д.М., 293
Соломахина Е.Е., 210, 253, 267
Солошенко Н.Г., 124
Сорокина А.И., 189
Сосновских В.Я., 386, 388, 394, 400, 401, 402, 409, 415, 417, 418, 421, 422, 430
Ставнова А.А., 444, 464
Станкова А.В., 98
Старкова Т.Д., 43
Старцева А.А., 465
Старчеусова В.А., 148
Стебеньков В.Д., 402
Стожко Н.Ю., 114, 151
Стратонов Д.Д., 44
Стрелецкая М.В., 124, 125
Строева А.Ю., 287, 290, 293
Стрыгина Е.В., 45
Суворова А.М., 466
Суздадова А.В., 254
Суздальцев А.В., 303, 357, 366, 375
Сулейманов С.И., 255
Сунцов А.Ю., 217, 218, 220, 257
Суржикова Я.И., 467
Сутягин А.А., 437
Суханов К.С., 256
Сырбу С.А., 458
Сюрдо А.И., 205
Талыблы И.А., 190, 371, 372
Тараканова А.С., 275
Тарасенко Е.А., 17
Тарасов А.В., 94, 103, 163, 191, 192
Тарасов П.Д., 46
Тарасова Н.А., 309, 314, 316, 318, 355, 358, 361
Тарутин А.П., 300
Тарутина Л.Р., 301, 330
Тахирли Ш.А., 177
Теймурова Э.А., 371, 372
Телегина А.А., 403
Терещенко А.Р., 343
Терзиян Т.В., 11, 30, 31, 34, 44, 45, 48
Тиминая Д.С., 148
Тимофеева А.В., 344
Тимушков П.В., 345
Титов А.А., 206, 249
Титов А.Н., 206, 249
Титова С.М., 252, 294, 352, 373, 381
Тихонов Е.В., 315
Ткачев Н.К., 224, 225, 328
Тобышева П.Д., 425
Токарева Е.С., 346
Токмакова К.О., 149
Толстобров И.В., 35
Толстов К.С., 257
Томах Я.С., 20
Томашова Л.А., 252
Томилов В.Л., 426
Томилова Т.С., 374
Тонкушина М.О., 201
Топорова Н.М., 258
Трапезникова Е.В., 259
Третьяков К.Э., 69
Тропин Е.С., 290, 293
Трофимов А.А., 363
Трубачева Л.В., 69, 108, 116
Трухинов Д.К., 21
Трушина Е.А., 414
Трушников А.А., 283
Трушников П.А., 99
Тумашов А.А., 384, 427
Тупасов И.Р., 100
Тхет Наинг Мьинт, 302
Тюкалов А.В., 101

- Тюнина Е.Ю., 464
Уали А.С., 265, 364
Улитина А.В., 22
Уломский Е.Н., 393
Урусова А.С., 203, 210, 222, 232,
253, 267, 276
Урусова Н.В., 274
Усачев С.А., 418
Устинова Ю.А., 357
Файзуллин А.З., 10
Файзуллин И.З., 10
Фарафонова О.В., 186
Фарленков А.С., 293
Фарносова Е.Н., 52
Федоров С.А., 199
Федорова О.В., 92
Федорченко Н.И., 85
Федосеев С.В., 468
Федосеева Е.А., 150
Федотовских Е.А., 254
Ферапонтов Н.Б., 155
Филатов А.А., 303, 375
Филимонов Д.А., 304
Филиппова А.Н., 268
Филонова Е.А., 239, 254, 346
Фокина А.И., 128
Фомин С.В., 35
Фомин Т.О., 428
Фризен А.Д., 469
Фролов А.С., 475
Хакимуллин Ю.Н., 446
Хамзина Е.И., 151, 192
Хамидуллина Л.А., 385, 425
Хамматова Л.Р., 402
Харитоновна Л.А., 173
Харламов В.А., 470
Харланова А.Г., 193
Хасанова А.Д., 56
Хвостова Л.В., 211, 251
Хейн Мьят Лвин, 41
Хижняк С.Д., 62, 73
Хисамова Д.Р., 404
Ходжамуратов Р.К., 459
Ходимчук А.В., 200
Ходырева Ю.Ю., 376
Холмогорова А.С., 81, 90, 100,
117, 150
Хонина Т.Г., 426
Хосер А., 274
Хохлов В.А., 288
Храмов А.П., 349
Христова М.О., 305, 319
Худорожкова А.О., 347
Хусаинов А.Д., 56
Царева А.Д., 348
Цветков Д.С., 212, 227, 277, 278,
280, 281, 282
Цейтлер Т.А., 121
Цехмейструк Т.М., 377
Цмокалюк А.Н., 106, 423
Цобкалло Е.С., 16
Цымбалова С.И., 152
Часова В.О., 471
Часова Ю.О., 472
Чеботкова П.Д., 39
Чегурко Н.Д., 378
Чеканова Л.Г., 143, 156
Чекушина Я.В., 211
Черемных А.В., 260
Черемных Л.А., 47
Черепанов В.А., 203, 221, 222,
226, 232, 235, 241, 251, 253,
256, 259, 266, 267, 279
Черепанова О.Е., 425
Черепкова А.А., 392, 405, 407,
424
Чермошенцева А.С., 57, 58
Черникова И.И., 181
Чернова С.П., 174
Чернышев А.А., 349

- Чернышева Г.Н., 449
Чернышева Н.В., 429
Чернышова Е.В., 386
Чернюк С.Д., 23, 42
Чернявина В.В., 379
Чигина М.Д., 473
Чижова Н.В., 460
Чиркова Е.Ю., 380
Членова А.А., 344
Чудин А.А., 194
Чунарева Д.А., 153
Чырагов Ф.М., 162, 176, 177
Шабадров П.А., 15
Шабалина А.О., 56
Шабельский В.С., 179
Шадрикова В.А., 474, 477
Шакирова А.А., 102
Шаламова А.М., 131, 154
Шангараев К.Р., 406
Шарипова А.Г., 69
Шарифова А.К., 440
Шарифова С.К., 440
Шарутин В.В., 411
Шарутина О.К., 411
Шатунов В.М., 195
Шаулина Л.П., 102
Шахов А.А., 70
Шевелин П.Ю., 350
Шевченко В.А., 103
Шелехова Д.А., 458
Шерокалова Е.М., 246, 258
Шестаков К., 334
Шестакова А.А., 48
Шиповская А.Б., 68
Ширинкин А.С., 430
Ширяева К.С., 71
Шитов В.А., 315
Шишкин В.Ю., 113
Шишкин Д.А., 214
Шишкина М.С., 435
Шкварин А.С., 206, 249
Шкварина Е.Г., 206, 249
Шкляр Т.Ф., 28
Шляпов Р.М., 265, 364
Шмыгалев А.С., 363
Штин С.А., 80, 137, 146, 157
Штин Т.Н., 105, 137, 157
Шубенкин Д.В., 24
Шубин А.Д., 473
Шумаков Я.И., 196
Шуняев К.Ю., 107
Шуров Н.К., 328
Шыхалиев Н.Г., 176
Щеглова Н.В., 273
Щегольков Е.В., 396
Щемелев И.С., 155
Эдилова Ю.О., 431
Элинсон М.Н., 455, 461, 462
Эльтерман В.А., 350
Эфендиева С.Г., 190, 372
Юлдашбаева А.К., 310
Юровских Е.С., 156
Юровских Ю.Н., 261
Яговитин Р.Е., 212
Яковлева О.В., 373, 381
Яковлева Ю.А., 423, 432
Якубович Н.М., 51
Якубовская Е.А., 157
Яремчук М.С., 27, 41
Яркина Е.М., 475
Ярмак Д.В., 72
Яровая О.В., 27, 41
Ярошенко Ф.А., 345
Ярусов М.В., 73
Ярушина Е.И., 104
Ярышева А.Ю., 65

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ ФИЗИКОХИМИИ ПОЛИМЕРНЫХ И КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ	3
СЕКЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	75
СЕКЦИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И СТРУКТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ	197
СЕКЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	285
СЕКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	383
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	478

Научное издание

ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ

Тезисы докладов XXX Российской молодежной научной конференции
с международным участием, посвященной 100-летию
Уральского федерального университета
Екатеринбург, 6–9 октября 2020 года

Ответственный за выпуск
Волкова Надежда Евгеньевна

Оригинал-макет – В.В. Середа
Тезисы не редактировались

Подписано в печать 10.12.2020.
Формат 70×100 1/16. Бумага офсетная. Цифровая печать.
Уч.-изд. л. 30,0. Усл. печ. л. 39,7. Тираж 50 экз. Заказ 296

Издательство Уральского университета
620083, г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-90-13, 350-58-20
Факс: +7 (343) 358-93-06
E-mail: press-urfu@mail.ru
<http://print.urfu.ru>