



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Дальневосточный федеральный университет
Институт химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук
Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова
Дальневосточного отделения Российской академии наук

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

VIII Международный симпозиум
4–6 октября 2021 г.

Сборник материалов

Владивосток
**ИЗДАТЕЛЬСТВО
ДВФУ**
2021

© ФГАОУ ВО ДВФУ, 2021
ISBN 987-5-7444-5126-4



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

УДК 54
ББК 24

Редколлегия:

В.А. Стоник, д-р хим. наук, академик;
Н.П. Шапкин, д-р хим. наук, профессор;
Н.Б. Кондриков, д-р хим. наук, профессор;
И.Г. Тананаев, д-р хим. наук, чл.-корр. РАН;
А.А. Капустина, канд. хим. наук, профессор;
С.Г. Красицкая, канд. хим. наук;
Т.И. Акимова, д-р хим. наук, профессор;
О.В. Патрушева, канд. хим. наук;
М.В. Ткачева

Химия и химическое образование : VIII международный симпозиум, 4–6 октября 2021 г. : сборник материалов / редкол.: В.А. Стоник, Н.П. Шапкин, Н.Б. Кондриков, И.Г. Тананаев, А.А. Капустина, Т.И. Акимова, О.В. Патрушева, С.Г. Красицкая, М.В. Ткачева. – Владивосток : Издательство Дальневосточного федерального университета, 2021. – [200 с.]. – ISBN 978-5-7444-5126-4. – DOI <https://doi.org/10.24866/7444-5126-4>. – URL: <https://www.dvfu.ru/science/publishing-activities/catalogue-of-books-fefu/>. – Дата публикации: 15.11.2021. – Текст. Изображения : электронные.

Сборник включает материалы симпозиума, отражающие современные исследования в области химического образования и фундаментальной химической науки.

Для научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов, специализирующихся в области химии и прикладной экологии.

Текстовое электронное издание

Минимальные системные требования:

Веб-браузер Internet Explorer версии 6.0 или выше,
Opera Версии 7.0 или выше, Google Chrome 3.0 или выше.

Компьютер с доступом к сети Интернет.

Минимальные требования к конфигурации и операционной системе компьютера определяются требованиями перечисленных выше программных продуктов.

Размещено на сайте 15.11.2021 г.

Объем 11,41 Мб

Дальневосточный федеральный университет
690922, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10.
E-mail: prudkoglyad.sa@dvfu.ru
Тел.: 8 (423) 226-54-43

© ФГАОУ ВО ДВФУ, 2021



VIII ISCE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиэкологии

The Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
Far Eastern Federal University
Institute of Chemistry of the Far Eastern Department
of Russian Academy of Science
G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry
of the Far Eastern Branch of Russian Academy of Science

CHEMISTRY AND CHEMICAL EDUCATION

VIII International Symposium

October, 4–6, 2021

Proceedings

Vladivostok

Publishing House of the Far Eastern Federal University
2021

© Typography. FEFU, 2021
ISBN 987-5-7444-5126-4



VIII ISCEE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

UDC 54
LBC 24

Chemistry and Chemical Education : 8-th International Symposium, October, 04–06, 2021 : proceedings / ed. board: V.A. Stonik, N.P. Shapkin, N.B. Kondrikov, I.G. Tananaev, A.A. Kapustina, T.I. Akimova, O.V. Patrusheva, S.G. Krasitskay, M.V. Tkacheva. – Vladivostok : Publishing house of Far Eastern Federal University, 2021. – [200 p.]. – ISBN 978-5-7444-5126-4. – DOI <https://doi.org/10.24866/7444-5126-4>. – Text. Images : electronic

The edition includes the materials of the 8-th international symposium “Chemistry and chemical education”. The modern researches in the field of the chemical education and in the field of the fundamental chemical sciences are presented in the publication.

For the scientists, teachers, post-graduate students and students specializing in the field of the chemistry and applied ecology.

Text electronic edition

Minimum system requirements:

Internet Explorer 6.0 or higher web browser,
Opera Version 7.0 or higher, Google Chrome 3.0 or higher.

A computer with access to the Internet.

The minimum requirements for the configuration and operating system
of the computer are determined by the requirements
of the listed above software products.

Posted on the site 11/15/2021

Volume 11.41 Mb

Far Eastern Federal University
690922, Primorsky Territory, Vladivostok, i. Russian, p. Ajax, 10.

E-mail: prudkoglyad.sa@dvfu.ru

Tel .: (423) 226-54-43

© Typography. FEFU, 2021



СОДЕРЖАНИЕ

<i>Биоорганическая, органическая и элементоорганическая химия</i>	14
<i>ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ АГЕНТОВ-АКТИВАТОРОВ Дудник А.А., Патрушева О.В., Скрипник А.С.</i>	14
<i>FROM CYTARABIN TO BLENREP® – 50 YEARS STORY OF „MARINE DRUGS“ Sergey A. Dyshlovoy 1,2</i>	16
<i>ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КЛАДОСПОРИНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Жидков М.Е.¹, Антонов А.С.², Олейникова Г.К.², Журавлева О.И.^{1,2}</i>	19
<i>СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ БЛОЧНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С 2,2-ДИФТОРО-4-(П-ДИМЕТИЛАМИНОСТИРИЛ)-6-ФЕНИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНОМ Кожемякина Е.К.¹, Свистунова И.В.¹, Федоренко Е.В.²</i>	26
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ ВИСМУТАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ Козырев Д.Н.¹, Кумейко В.В.¹, Штарёв Д.С.²</i>	28
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ ЦЕМЕНТОВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ Красицкая С.Г.¹, Вавренюк С.В.², Тананаев И.Г.¹, Самусь М.А.¹, Баланов М.И.¹, Степанов Е.С.¹</i>	31
<i>QSPR-АНАЛИЗ АКТИВНОСТИ В АЦИЛИРОВАНИИ TYR-PRO Кустова Т.П.¹, Кочетова Л.Б.¹, Хачатрян Д.С.²</i>	32
<i>ВТОРИЧНЫЕ МЕТАБОЛИТЫ ГРИБА PENICILLIUM ANTARCTICUM КММ 4685 Лещенко Е.В.^{1,2}, Меньшов А.С.², Попов Р.С.², Журавлева О.И.^{1,2}</i>	34
<i>СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СКЕЛЕТА МОРСКОГО ЕЖА Мелешко А.А.¹, Хальченко И.Г.¹, Шапкин Н.П.¹</i>	36



- ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА С
СОЕДИНЕНИЯМИ СУРЬМЫ (V) В УСЛОВИЯХ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ*
Панчева Е.А.¹, Капустина А.А.¹, Либанов В.В.¹ **38**
- СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ 1-АРИЛ(ГЕТАРИЛ)-5-АРИЛ(ГЕТАРИЛ)ПЕНТА-2,4-
ДИЕН-1,3-ДИОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА*
Пузырьков З.Н.¹, Свистунова И.В.¹, Федоренко Е.В.² **40**
- ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕЛЕНИЛХЛОРИДОВ С β -ДИКЕТОНАМИ* Свистунова И.В.¹,
Третьякова Г.О.¹, Пузырьков З.Н.¹ **42**
- ИЗУЧЕНИЕ ТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ 9-ФЕНИЛФАСКАПЛИЗИНА*
Сидорова М.А.¹, Жидков М.Е.¹, Попов А.М.², Стышова О.Н.², Климович А.Н.² **44**
- СИНТЕЗ ПОЛИГЕРМАНОФЕНИЛСИЛОКСАНОВ В УСЛОВИЯХ
МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ*
Капустина А.А., Белозерова Л.А., Либанов В.В., Шапкин Н.П., Боева Е.С. **46**
- ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ ИММОБИЛИЗОВАННОЙ ИОННОЙ
ЖИДКОСТИ* Скрипник А.С., Патрушева О.В., Дудник А.А. **47**
- ИЗУЧЕНИЕ ЦИТОТОКСИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ АЛКАЛОИДА 3,10-
ДИБРОМФАСКАПЛИЗИН В ОТНОШЕНИИ ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТОК ГОЛОВНОГО МОЗГА*
Смирнова П.А.¹, Спиринов П.В.², Широкова Е.Ю.², Жидков М.Е.¹ **49**
- МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИТИТАНФЕНИЛСИЛОКСАНОВ*
Тарабанова А.Е.¹, Либанов В.В.¹, Капустина А.А.¹, Карабцов А.А.² **51**
- БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИФЕНОЛЫ ЛЕСПЕДЕЦЫ ДВУЦВЕТНОЙ*
Тарбеева Д.В.¹, Федореев С.А.¹, Крылова Н.В.², Иунихина О.В.², Бердышев Д.В.¹ **53**
- АНТРАЦЕНСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ДИФТОРИДА БОРА: ДУАЛЬНАЯ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ОБРАЗОВАНИЕ ЭКСИМЕРОВ И МЕХАНОХРОМИЗМ*
Третьякова Г.О.^{1,2}, Федоренко Е.В.², Мирочник А.Г.², Свистунова И.В.¹ **55**
- СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЦИТОТОКСИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СЕРИИ
ПРОИЗВОДНЫХ ФАСКАПЛИЗИНА В ОТНОШЕНИИ ЛЕЙКОЗА*
Тряпкин О.А.¹, Жидков М.Е.¹, Кантемиров А.В.¹, Смирнова П.А.¹, Спиринов П.В.² **57**



- СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ SH-ТЕРМИНИРОВАННЫХ СИЛОКСАНОВЫХ И
КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ В КАЧЕСТВЕ СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ ПРИ УФ-
ОТВЕРЖДЕНИИ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ*
Tutov M.V., Sharshina E.A., Balanov M.I. **59**
- SYNTHESIS AND APPLICATION OF SH-TERMINATED SILOXANE AND CARBOSILANE
DENDRIMERS AS CROSS-LINKING AGENTS IN UV CURING OF POLYDIMETHYLSILOXANE
POLYMERS* Tutov M.V., Sharshina E.A., Balanov M.I. **61**
- ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ СТРУКТУРНО УПОРЯДОЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ*
Н. П. Шапкин¹, Е. К. Папынов^{1,2}, А. Е. Панасенко², И. Г. Хальченко¹, А. А. Дроздов³, Н. В.
Маслова¹ **63**
- ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К МОДЕЛЬНЫМ РАСТВОРАМ
РАДИОНУКЛИДОВ* Самусь М.А., Красицкая С.Г., Тананаев И.Г., Маслова Н.В. **65**
- Технологии дизайна и создания передовых материалов* **67**
- АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ТИТАНАТА ЛИТИЯ
ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ* Ван В., Чеканников А.А., Семененко Д.А. **67**
- ЗАЩИТНЫЕ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ* Белов
Е.А.¹, Надараиа К.В.^{1,2}, Имшинецкий И.М.¹, Машталяр Д.В.^{1,2}, Пяткова М.А.^{1,2}, Плешкова
А.И.^{1,2}, Синебрюхов С.Л.¹, Гнеденков С.В.¹ **70**
- ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОБАЛЬТ- И
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ТИТАНЕ: СОСТАВ, МОРФОЛОГИЯ,
ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА* Будникова Ю.Б.^{1,2}, Васильева М.С.^{1,2},
Лукиянчук И.В.², Ткаченко И.А.², Адигамова М.В.², Ткачев В.В.¹ **72**
- ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БОРСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА
МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ* Сучков С.Н.^{1,2}, Герасименко М.С.², Надараиа К.В.^{1,2}, Имшинецкий
И.М.¹, Машталяр Д.В.^{1,2}, Устинов А.Ю.¹, Синебрюхов С.Л.¹, Гнеденков С.В.¹ **74**
- SINGLE-DOMAIN PARTICLES BASED ON SUBSTITUTED M-TYPE HEXAFERRITES*
Evgeny A. Gorbachev, Lev A. Trusov, Pavel E. Kazin **76**



*ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОРОШКОВ В СРЕДЕ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА*

Добони К.А. , Посажеников А.М. **77**

*МАГНИТОТВЕРДЫЕ НАНОПЛАСТИНКИ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ КАК
НАНОСЕНСОРЫ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЯЗКОСТИ.*

Королёв В.В.^{1,2}, Анохин Е.О.¹, Елисеев А.А.¹, Трусов Л.А.^{1,3} **78**

*КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПЭО-ПОКРЫТИЙ В
РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ*

*Пяткова М.А.^{1,2}, Плешкова А.И.^{1,2},
Надараши К.В.^{1,2}, Имшинецкий И.М.¹, Маишалаяр Д.В.^{1,2}, Синябрюхов С.Л.¹, Гнеденков С.В.¹* **79**

*СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ЭПСИЛОН ОКСИДА ЖЕЛЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ
МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ*

*У Минси¹, Горбачев Е.А.², Алябьева Л.Н.³, Карпов М.А.^{2,3}, Трусов
Л.А.^{2,3}, Горишунов Б.П.³* **81**

*МАТЕРИАЛЫ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА
НА ОСНОВЕ ОЛОВА*

Чжоу Д.¹, Чеканников А. А.², Семенов Д. А.³ **84**

*ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ,
ЛЕГИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕМ*

Чэнь Синьмин, Горбачев Е. А., Алябьева Л. Н., Карпов М.А., Трусов Л. А., Горишунов Б.П. **86**

*НОВЫЙ ПОДХОД К ПОВЫШЕНИЮ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ
ВИСМУТАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПУТЕМ СОЗДАНИЯ
ГЕТЕРОСТРУКТУР С ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ НЕАКТИВНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ*

Штарева А.В.¹, Штарев Д.С.¹ **87**

Неорганическая, физическая и аналитическая химия **90**

*ВЛИЯНИЕ ВИСМУТА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ И ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ
МОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ*

Панкрушина Е.А.^{1,2}, Михайловская З.А.¹, Комлева Е.В.², Ушаков А.В.², Стрельцов С.В.² **90**

*APPLICATION OF VIBRATIONAL SPECTROSCOPY AND RDG TOOLS FOR STUDIES OF
SOME NITROGEN-CONTAINING BORON DIFLUORIDE BENZOYLACETONATES IN
CRYSTALLINE STATE*

Ryabchenko O.B., Kuarton L.A. **92**



*ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ФОСФАТИРОВАНИЯ СТАЛИ НА ЕЁ
АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА*

Грибова В.В., Патрушев Д.К., Расторгуев В.Л., Рубан В.С. **94**

*ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В
НЕФТЕПРОДУКТАХ* Бежан А.Д., Чудовский А.С. **96**

*НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ОКСИДЫ, ПОСЛОЙНО МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ И ТАЙРОНОМ, ДЛЯ СОРБЦИОННОГО
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ГЕРМАНИЯ(IV)*
Буйко О.В., Лосев В.Н., Дидух-Шадрин С.Л., Шиманский А.Ф. **98**

*МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ СКАНДИЙ (III),
НСI, H₂O-СОРБЕНТ ПГК-СГ* Вертинская Т.Э. **100**

*ДИОКСИД ЦЕРИЯ, ДОПИРОВАННЫЙ РЗЭ: СИНТЕЗ МЕТОДАМИ МЯГКОЙ ХИМИИ
И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА* Гао Дия **102**

*СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЯТИ- И ШЕСТИВАЛЕНТНОГО
МОЛИБДЕНА ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ*
А.Ю. Енизеркина¹, К.В. Ротманов^{1,2}, А.В. Борзова¹, В.Г. Аббязова¹, Р.Г. Абдуллоев^{1,2} **103**

*ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА АНТИКОРРОЗИОННЫЕ
СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ* Грибова В.В., Иванов О.М., Кулагина В.А. **105**

*ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОЛЬФРАМАТОВ
ВИСМУТА* Каймиева О.С., Сабирова И.Э., Черемных А.В., Буянова Е.С., Петрова С.А. **106**

*СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ИСКАЖЕННОГО ШЕЕЛИТА*
Левина А.А.^{1,2}, Михайловская З.А.^{1,2}, Буянова Е.С.^{1,2} **108**

*ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА
СТРОНЦИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ* Муравьев Д.В.¹, Слепцова А.Е.², Трусов Л.А.² **110**

*ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ В УСЛОВИЯХ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ
ЭЛЕКТРОДНОЙ СИСТЕМЫ* Немов В. А., Ткаченко Т. А **112**



- МАГНИТОТВЕРДЫЕ ЧАСТИЦЫ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ, ЛЕГИРОВАННЫЕ
ИОНАМИ ХРОМА И МАРГАНЦА* Слепцова А.Е.¹, Трусов Л.А.² **114**
- ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КОНТРАСТИРОВАНИЯ ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ
ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Zn(II)*
Короченцев В.В., Чех А.С., Вовна В.В. **116**
- Fe-, Ni-СОДЕРЖАЩИЕ СЛОИ НА ТИТАНЕ. ПОЛУЧЕНИЕ, СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА* Адигамова М.В.¹, Лукьянчук И.В.¹ **118**
- STABLE FERROFLUIDS BASED ON CHROMIUM-SUBSTITUTED HEXAFERRITE
NANOPARTICLES WITH ENHANCED COERCIVITY*
Sleptsova Anastasia¹, Duan Jingtong^{1,2}, Gorbachev Evgeny^{1,2}, Trusov Lev^{2,3} **120**
- ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА КЛАСТЕРНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ
ПРОРЫВА ЗАКАЧИВАЕМЫХ ВОД В НЕФТЕДОБЫВАЮЩИХ СКВАЖИНАХ*
Трухин И.С., Задорожный П.А., Суховерхов С.В. **121**
- СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ Nd₂Fe₁₄B,
СИНТЕЗИРОВАННОЙ С ПОМОЩЬЮ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ*
Самардак В.Ю.¹, Белов А.А.^{1,2}, Азон С.А.^{1,2}, Самардак А.Ю.¹; Огнев А.В.¹ **123**
- СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАФТОРИДА НАТРИЯ-ИТТРИЯ,
ДОПИРОВАННОГО ТУЛИЕМ И ИТТЕРБИЕМ* Ху Биин **125**
- ХРОМАТОГРАФИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ*
Цветнов М.А., Моргун Н.П., Кондриков Н.Б. **128**
- СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАФТОРИДА НАТРИЯ-ИТТРИЯ,
ДОПИРОВАННОГО ГАДОЛИНИЕМ, ЭРБИЕМ И ИТТЕРБИЕМ* Чай Хаоян, Гребенюк Д. И. **130**
- ВЛИЯНИЕ ТИПА И КОНЦЕНТРАЦИИ ЛЕГИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ НА
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ВИСМУТАТА СТРОНЦИЯ Sr₂Bi₂O₅*
Штарев Д.С.^{1,2}, Штарева А.В.¹, Кириченко Е.А.² **132**
- ОСОБЕННОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ НАПРАВЛЕНИЯ 04.03.01 ХИМИЯ В
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОМ ФЕДЕРАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ* Капустина А.А. **135**



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

*ОПЫТ ПРАКТИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОГРАММЫ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ «ПРЕПОДАВАТЕЛЬ» ПО НАПРАВЛЕНИЮ 04.03.01 ХИМИЯ КАК
ОПТИМАЛЬНЫЙ ВАРИАНТ ПОДГОТОВКИ ПЕДАГОГИЧЕСКИХ КАДРОВ*

Аксенова И.В., Маликова И.В., Демидова Н.В. **136**

*ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИСТАНЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ ПО ХИМИЧЕСКИМ НАПРАВЛЕНИЯМ ПОДГОТОВКИ*
Патрушева О.В. **137**

*ПРОЕКТНАЯ РАБОТА В РЕАЛИЗАЦИИ ДИСЦИПЛИНЫ «АНГЛИЙСКИЙ ЯЗЫК ДЛЯ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ»* *Колычева В.Б., Колычева Д.В.* **140**

*ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ СТУДЕНТОВ ИНЖЕНЕРНО-
ТЕХНИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕНИЙ В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ* *Ткачёва М.В.* **142**

ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ В ШКОЛЕ *Гайфуллина А.З.* **143**

*ВЛИЯНИЕ СФОРМИРОВАННОСТИ У ВЫПУСКНИКА СРЕДНЕЙ ШКОЛЫ
ВНУТРИПРЕДМЕТНЫХ СВЯЗЕЙ ПО ХИМИИ НА ДИФФЕРЕНЦИАЦИЮ ОЦЕНКИ
ИТОГОВОЙ АТТЕСТАЦИИ* *Грибова В.В., Попова Н.А., Капустина А.А.* **145**

ПРОБЛЕМЫ ШКОЛЬНОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ *Симакова Н.Б.* **147**

Химические аспекты экологии, радиоэкология **150**

*АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЭКОСИСТЕМЫ
ЦЕНТРАЛЬНОЙ АЗИИ* *Данько Е.Т.* **150**

*МОНИТОРИНГ АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ ВБЛИЗИ ЗОНЫ ВЛИЯНИЯ ТЭЦ-2, Г.
ВЛАДИВОСТОК* *Матюшенко М.В., Патрушева О.В.* **152**

*ПЕСТИЦИДЫ: ПОВЕДЕНИЕ В СИСТЕМЕ ПОЧВА-СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫЕ
КУЛЬТУРЫ* *Бондарева Л.Г., Федорова Н.Е.* **154**

СОСТАВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ СТЕБЛЕЙ ПОДСОЛНЕЧНИКА
Галимова Д.А.¹, Ковехова А.В.^{1,2}, Арефьева О.Д.^{1,2}, Земнухова Л.А.² **155**

*ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ИХ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА*
Арефьева О.Д.^{1,2}, Панасенко А.Е.², Ковехова А.В.^{1,2}, Земнухова Л.А.² **157**



- СОРБЦИЯ ИОНОВ ЦЕЗИЯ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ КАЛЬЦИЯ* Гордиенко П.С.¹,
Ярусова С.Б.^{1,2}, Нехлюдова Е.А.^{1,2}, Шабалин И.А.¹, Сомова С.Н.¹, Супонина А.П.¹ **159**
- КИНЕТИКА СОРБЦИИ ЦЕЗИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ*
Гордиенко П.С.¹, Ярусова С.Б.^{1,2}, Нехлюдова Е.А.^{1,2}, Шабалин И.А.¹, Сомова С.Н.¹, Супонина
А.П.¹ **163**
- ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
АНТИБИОТИКИ-ПРИРОДНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ОЧИСТКЕ
АНТИБИОТИКО-СОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ*
Гальченко Д. С., Соколова Л. И., Шапкин Н. П., Разов В. И. **166**
- ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМ ПРОДУКТОМ ИЗ РИСОВОЙ МУЧКИ*
Евстропов Н.Е.¹, Ковехова А.В.^{1,2}, Арефьева О.Д.^{1,2}, Макаренко Н.В.², Земнухова Л.А.² **168**
- ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ Sb^{3+} КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ ИЗ
ШЕЛУХИ И СОЛОМЫ РИСА* Холомейдик А.Н., Панасенко А.Е. **170**
- ОЧИСТКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ $Cu(II)$, $Zn(II)$ И $Cr(VI)$
БИОСОРБЕНТАМИ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК РИСА*
Кастро Д.¹, Арефьева О.Д.^{1,2}, Моргун Н.П.¹, Ковехова А.В.^{1,2}, Земнухова Л.А.² **173**
- ВЛИЯНИЕ ИСТОЧНИКА КРЕМНЕЗЕМА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ Bi_2O_3/Bi_2SiO_5*
Арефьева О.Д.^{1,2}, Николаева Д.А.¹, Васильева М.С.^{1,2}, Земнухова Л.А.² **175**
- ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГЕТЕРОСТРУКТУР Bi_2O_3/Bi_2SiO_5 ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ*
Писарцева А.И.¹, Арефьева О.Д.^{1,2}, Васильева М.С.^{1,2} **177**
- ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕИНА ДЛЯ
ОБНАРУЖЕНИЯ УТЕЧЕК ЗАГРЯЗНЕННОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ С АЭС*
Патрушев М.Г.^{1,2}, Задорожний П.А.², Суховерхов С.В.² **179**



- ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА (IV) В ОБЪЕКТАХ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**
Мясников И.Ю.¹, Попова М.Б.^{1,2}, Емельянов А.М.¹, Крохин М.Н.¹, Володин В.Д.¹ **181**
- ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В ТЕХНОЛОГИИ СЕЛЕКТИВНОГО
ИЗВЛЕЧЕНИЯ КРИПТОНА И КСЕНОНА В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ ЯДЕРНОГО
ТОПЛИВА** Гурин М.С., Тананаев И.Г., Красицкая С.Г. **183**
- СИНТЕЗ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ SrTiO₃ КЕРАМИКИ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ
РАДИОАКТИВНОГО СТРОНЦИЯ И ЕГО ДОЧЕРНИХ РАДИОНУКЛИДОВ ПО ТЕХНОЛОГИИ
РЕАКЦИОННОГО ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ**
Белов А.А.^{1,2}, Шичалин О.О.^{1,2}, Буравлев И.Ю.^{1,2}, Азон С.А.², Папынов Е.К.^{1,2} **186**
- ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ
МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ
КОБАЛЬТА-60** Шичалин О.О.^{1,2}, Ярусова С.Б.^{1,3}, Папынов Е.К.^{1,2}, Гордиенко П.С.¹, Буравлев
И.Ю.^{1,2}, Буланова С.Б.¹, Корнакова З.Э.² **188**
- ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
ЦЕОЛИТА NAУ** Непомнющая В.А.¹, Шичалин О.О.^{1,2}, Белов А.А.^{1,2}, Папынов Е.К.^{1,2} **192**
- Молодежная школа по радиоэкологии** **194**
- РАДИОХИМИЯ И РАДИОЭКОЛОГИЯ МИРОВОГО ОКЕАНА**
Довгий И.И.^{1,2}, Токарь Э.А.^{2,3,4}, Тананаев И.Г.^{2,4} **194**
- СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СТРОНЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД**
Драньков А.Н.^{1,2}, Балыбина В.А.^{1,2}, Папынов Е.К.^{1,2}, Тананаев И.Г.¹ **196**
- СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ УРАН-ОРИЕНТИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ
ЖЕЛЕЗО-КОБАЛЬТОВОЙ ШПИНЕЛИ**
Балыбина В.А.^{1,2}, Драньков А.Н.^{1,2}, Папынов Е.К.^{1,2}, Тананаев И.Г.¹ **198**
- СОРБЦИЯ УРАНА С ПОМОЩЬЮ Se-ПРОИЗВОДНЫХ АМИДОКСИМОВ И
КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**
Токарь Э.А.^{1,2}, Мацкевич А.И.¹, Маслов К.В.², Тананаев И.Г.², Егорин А.М. **199**



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

Биоорганическая, органическая и элементоорганическая химия

Bioorganic, organic and elementorganic chemistry

УДК 547.21

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ АГЕНТОВ-АКТИВАТОРОВ

Дудник А.А., Патрушева О.В., Скрипник А.С.

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия.

e-mail: dudnik.aa@students.dvfu.ru

Увеличение скорости протекания химических реакций в органической химии является актуальной задачей на сегодняшний день. Так как в настоящее время для интенсификации процессов применяют такие методы, как повышение концентрации реагентов, увеличение температуры или давления, введение в реакционную среду дорогостоящих катализаторов [1]. Ультразвуковое воздействие является одним из современных методов ускорения протекания химической реакции и увеличения конверсии.

При проведении акустической обработки возможно использовать гидрирующие добавки или стабилизатор радикалов углеводородов, так как в процессе ультразвуковой активации подвергаются деструкции алканы C_{10} - C_{30} с образованием в системе свободных радикалов, соответственно, чтобы средняя молекулярная масса углеводородов C_{10} - C_{30} снижалась или увеличивалась необходимо, чтобы радикалы вступали в реакции рекомбинации с водородным радикалом при добавлении гидрирующей добавки или вступали в реакцию рекомбинации с углеводородными радикалами при добавлении стабилизатора радикалов углеводородов с образованием соединений с большей молекулярной массой.

Цель работы – изучение влияния ультразвукового воздействия на свойства углеводородов в присутствии агентов-активаторов при разных условиях проведения процесса.

Объектом исследования являлась смесь C_{15} - C_{18} с температурой кипения 270-330 °С (н. у.), которая подвергалась акустическому воздействию при частоте 35 и 130 кГц. Относительное содержание углеводородов нормального строения в данной многокомпонентной смеси составило 40 отн. %, а изомерного 60 отн. %.

Эксперимент проводили при температуре 80 °С, время процесса 2 часа. В качестве гидрирующих добавок использовали циклогексан, тетралин и декалин, а для стабилизации радикалов распада алканов использовали нафталин. Дальнейший анализ проб смеси C₁₅-C₁₈ для выявления распада проводили методом ГЖХ-МС. Температура застывания смеси C₁₅-C₁₈ исследовалась на аппарате Кристалл-20Э, плотность определялась пикнометрическим методом по ГОСТ 3900-85. После проведения акустической обработки без добавок было выявлено, что относительное содержание алканов нормального строения снижается на 5,5-18,1 %, а изомерного на 5,4-68,1 %. При добавлении стабилизатора радикалов нафталина наблюдается увеличение относительного содержания алканов нормального строения на 4,5-8,5 %, а изомерного на 1,7-47,3 %, а относительное содержание 2,5-диметилтетрадекана и 2-метилоктадекана снижается на 3,6-6,1 %. При добавлении гидрирующих добавок циклогексана и декалина наблюдается снижение относительного содержания углеводородов нормального строения на 1,4-3,2 % и 0,9-4,2 % соответственно, а углеводородов изомерного строения на 0,6-27,5 % и 0,9-25,1 % соответственно.

В ходе исследования влияния ультразвукового воздействия на C₁₅-C₁₈ было установлено, что акустическая обработка совместно с гидрирующей добавкой циклогексаном и нафталином увеличивает плотность фракции, среднюю молекулярную массу и температуру замерзания, при этом уменьшается показатель преломления. Акустическая обработка без добавок и с декалином производит обратный эффект на физико-химические характеристики (таблица 1).

Таблица 1 – Физико-химические свойства C₁₅-C₁₈

Добавка	Частота, кГц	Плотность, г/мл	Показатель преломления	Средняя молекулярная масса, кг/кмоль	Температура замерзания, °С
Без добавок	0	0,8512	1,4742	230,24	-12,3
	35	0,8301	1,4743	230,20	-6,9
	130	0,8161	1,4754	229,99	-6,3
Циклогексан	0	0,8329	1,4701	231,63	-11,75
	35	0,9299	1,4701	231,63	-10,51
	130	0,9073	1,4697	231,78	-10,79
Декалин	0	0,8421	1,4721	230,95	-11,7
	35	0,8232	1,4749	230,01	-12,23
	130	0,8357	1,4724	230,86	-11,74
Нафталин	0	0,8111	1,4780	228,94	-7,32
	35	0,8177	1,4776	229,08	-7,29
	130	0,8231	1,4759	229,66	-6,58

Ультразвуковая обработка сырья с добавками и без них приводит к изменению плотности C₁₅-C₁₈ на 3-11 % наилучший результат достигается при использовании гидрирующей добавки



циклогексана. Температура замерзания после акустической обработки меняется на 1-11 % наилучший результат достигается без использования добавок. Показатель преломления и средняя молекулярная масса для обоих объектов исследования изменяется незначительно.

Список литературы

1. Фролов, В. В. Деструкция углеводородных соединений ультразвуковым / В. В. Фролов, И. В. Мозговой // Технические науки – от теории к практике. – 2012. – № 10. – С. 136-140.

FROM CYTARABIN TO BLENREP® – 50 YEARS STORY OF „MARINE DRUGS“

Sergey A. Dyshlovoy 1,2

¹Laboratory of Pharmacology, A.V. Zhirmunsky National Scientific Center of Marine Biology, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Palchevskogo str. 17, 690041 Vladivostok, Russia

²Laboratory of Experimental Oncology, Department of Oncology, Hematology and Bone Marrow Transplantation with Section Pneumology, Hubertus Wald-Tumorzentrum, University Medical Center Hamburg-Eppendorf, Martinistrasse 52, 20251 Hamburg, Germany

In 2019, the scientific and medical community celebrated the 50th anniversary of the introduction of the very first marine-derived drug, Cytarabine, into clinics. Cytarabine (aka Ara-C, Cytosar-U®) was first isolated from a marine sponge and is known to kill cancer cells by blocking DNA polymerase function. In 1969, the U.S. Food and Drug Administration (FDA) has approved the drug for the treatment of leukemia. This marine drug, which still belongs to the mainstay of leukemia therapy, and by now has probably saved many thousands of lives, made its way into clinics in less than 20 years after the original prototype molecules, namely spongothymidine and spongouridine, were reported by Bergmann and Feeny in 1951. Some years later, in 1976, another marine drug, Vidarabine (Ara-A, Vira-A®), was approved for the treatment of Herpes simplex virus. However, after that, the clinical development of marine-derived drugs was less successful, and for another almost 40 years, no other compounds were approved by drug authorities. Moreover, the rapid development of methods of high-throughput screening, and especially computational approaches to rational drug design, made some scientists believe that the search for new bioactive molecules from natural sources was an activity of the past. Thus, by the end of the last century, a part of the scientific community was rather skeptic on



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

whether new natural products and, in particular, marine natural products, still harbored the potential to make new drugs. However, having passed this transition period, the situation has dramatically changed, and at the beginning of the 21st century, marine drugs entered a time of renaissance. Nowadays, while many terrestrial animals and plants are already well investigated, marine inhabitants have become the main source of new chemical compounds. Moreover, due to the specific (and often extreme) environmental conditions, marine inhabitants often possess particular biochemistry which results in unique secondary metabolites. These organisms are mainly produced by marine invertebrates like sponges and tunicates (Ascidia), and marine fungi and bacteria, the latter often being the true producers of small bioactive molecules of interest.

Currently, the potential for marine natural products as drug candidates has been recognized all over the world, and the field is constantly growing and developing. Additionally, the development of new chemical and physicochemical approaches and tools has led to the isolation and structure elucidation of novel minor marine secondary metabolites, which could not be isolated/detected in the past. The number of structures isolated each year has almost doubled over the past 20 years. This is illustrated by the fact that according to the report of John Faulkner, 869 new structures were isolated from marine organisms during the year 2000. A decade later, in 2010, the number had risen to 1003 substances per year, as reported by John Blunt et al., and a very recent report by Anthony Carroll et al. described 1554 new molecules isolated in the year 2018. Moreover, the development of new and improved organic synthesis methods made possible the synthesis of promising active compounds in the amounts required for further preclinical and clinical studies.

Tremendous progress in the clinical development of marine-derived drugs has been achieved over the past 20 years. For example, during this period, 13 out of 15 currently used drugs derived from marine origin have been approved by their corresponding authorities. Remarkably, five of them have been approved within the last three years. Many more molecules are currently undergoing different stages of clinical and pre-clinical trials.

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
 Молодежная школа по радиоэкологии
**СИНТЕЗ СПИРОСОЧЛЕНЁННЫХ ДИГИДРОФУРАНОВ НА ОСНОВЕ
 АРИЛИДЕНБАРБИТУРОВЫХ КИСЛОТ**

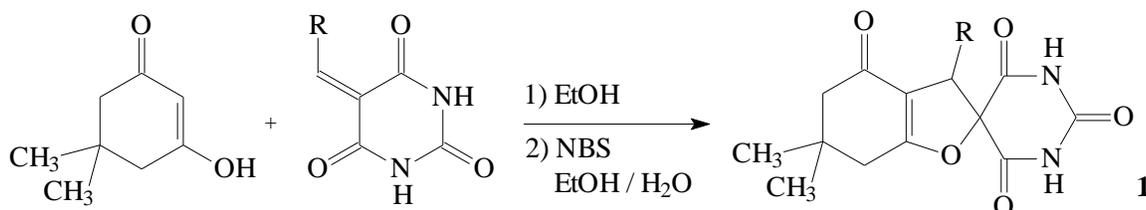
Ефимкина М.А., Андин А.Н.

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

e-mail: andin.an@dvfu.ru

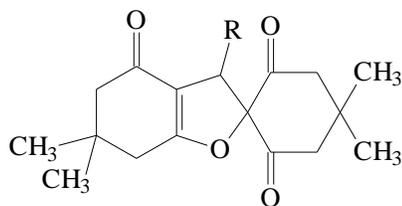
Синтезу производных 2,3-дигидрофурана, его конденсированных аналогов и спиросистем в последнее время посвящено значительное число исследований. Функционально замещенные спиродигидрофураны могут обладать различными видами биологической активности, например, антибактериальной и гипохолестеринемической.

Нами было изучено взаимодействие димедона с рядом арилиденбарбитуровых кислот в присутствии N-бромсукцинимиды. Реакция проводилась в спиртовом растворе, вначале при кипячении в течение 0,5–1 ч, затем при комнатной температуре в течение 1 сут. В результате с выходами 45–55 % были выделены функциональные производные спиро[бензофуран-2,5'-пиримидина] **1**.



Процесс включает в себя три стадии – присоединение димедона к арилиденбарбитуровой кислоте, дальнейшее бромирование фрагмента барбитуровой кислоты и последующее нуклеофильное замещение брома с циклизацией.

При наличии донорного арильного заместителя (4-метоксифенил, 2-тиенил) реакция осложняется конкурирующими процессами ретромихаэлевского распада и повторного присоединения по Михаэлю, в результате чего образуется смесь ожидаемого продукта **1** и продукта **2**, содержащего два димедоновых фрагмента (R=4-CH₃OC₆H₄), или только соответствующий продукт **2** (R=2-тиенил).



2 R = 4-CH₃OC₆H₄; 2-thienyl

Строение полученных соединений доказано методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

УДК 547.626

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КЛАДОСПОРИНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Жидков М.Е.¹, Антонов А.С.², Олейникова Г.К.², Журавлева О.И.^{1,2}

¹Дальневосточный федеральный университет, 690922, г. Владивосток, Россия

²Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, 690022, г.

Владивосток, Россия

e-mail: zhidkov.me@dvfu.ru

Кладоспорин (асперентин, **1**, рис. 1) является известным противогрибковым антибиотиком и регулятором роста, относящимся к группе изокумаринов, впервые выделенным в 1971 году из грибов *Cladosporium cladosporioides* и *Aspergillus flavus* [1, 2]. Данное соединение рассматривается в качестве перспективного соединения-лидера для разработки новых противомаларийных препаратов, поскольку обеспечивает избирательное подавление биосинтеза белков паразита за счет селективного ингибирования цитозольной лизил-т-РНК-синтетазы [3]. В настоящее время помимо кладоспорина известна целая серия родственных природных соединений, которые объединяют близкая структура и единый путь биосинтеза. Среди них выделяется подгруппа кетонов, называемых брокакетоном А и Б (**2a**, **2b**), для которых показана высокая антиоксидантная активность [4]. В рамках данной работы показана возможность трансформации химическими методами кладоспорина, выделенного из естественного продуцента *Penicillium attenuatum* (КММ 4671), в аналоги брокакетонов типа **2**.

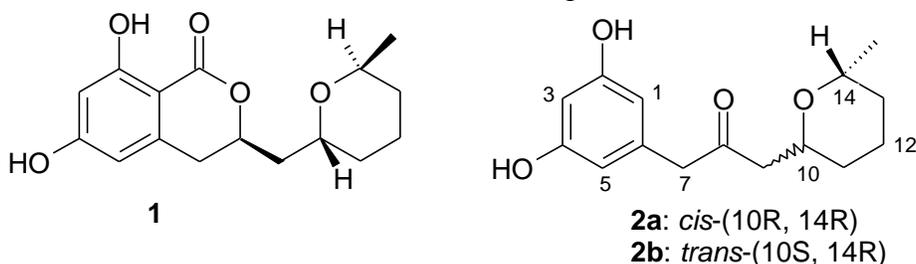


Рис. 1 Структуры кладоспорина (**1**) и брокакетонов А и Б (**2a**, **2b**)

Первоначальный план исследования заключался в реализации в мягких условиях щелочного гидролиза сложноэфирной группы молекулы, что должно было привести к разрыву центрального цикла кладоспорина и образованию кислоты **3**. Однако проведение данной реакции под действием избытка гидроксида натрия в различных растворителях (смесь метанол/тетрагидрофуран, диметилсульфоксид, диметилформамид и др.) при комнатной температуре продемонстрировало высокую устойчивость кладоспорина к действию щелочи. При этом исходное соединение присутствовало в реакционной смеси даже спустя несколько суток воздействия нуклеофильного реагента. Для увеличения скорости гидролиза реакцию провели в кипящем водном растворе щелочи, при этом уже в течение двух часов наблюдали полное отсутствие исходного соединения. После выделения продукту реакции на основании данных спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , а также масс-спектрометрии была приписана структура **4**, которая является результатом последовательного гидролиза и декарбоксилирования промежуточной кислоты **3** (рис. 2). Выход продукта составил 88%. Приведенные конфигурации асимметрических центров соединения **4** соответствуют конфигурациям исходного соединения на основании предположения о невозможности их обращения в использованных условиях, но экспериментально это подтверждено не было.

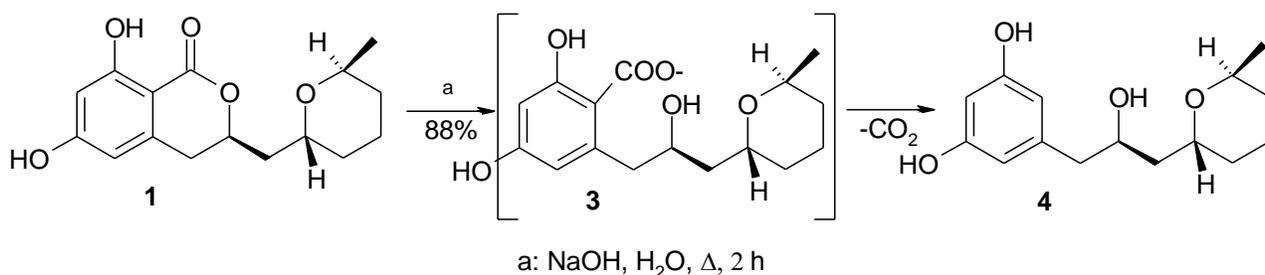


Рис. 2 Схема взаимодействия кладоспорина с гидроксидом натрия



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

Полученные результаты могут быть использованы для последующей конверсии соединения **4** в аналоги бромкетонов типа **2**, что обеспечит их доступность для всестороннего изучения биологической активности. Исследование выполнено в рамках гранта РФФИ № 19-74-10014.

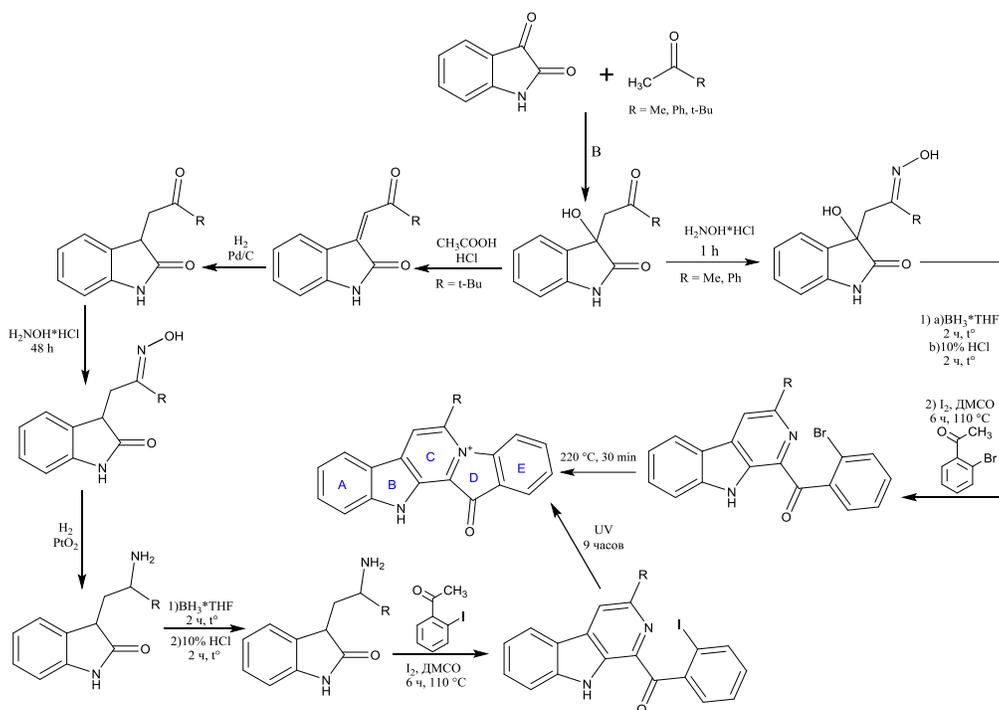
Список литературы

1. Plant growth regulatory effects and stereochemistry of cladosporin / Springer J. P., Cutler H. G., Crumley F. G. [and etc] // J. Agric. Food Chem.- 1981/-29/- P. 853–855.
2. Scott, P. M. Cladosporin, a new antifungal metabolite from *Cladosporium cladosporioides* / P. M. Scott, W. Van Walbeek, W. M. Maclean //J. Antibiot.- 1971.-24.- P. 747–755.
3. Selective and specific inhibition of the Plasmodium falciparum lysyl-tRNA synthetase by the fungal secondary metabolite cladosporin / Hoepfner D., McNamara C. W., Lim C. S. [and etc] // Cell Host Microbe.- 2012.- 11.- P. 654–663.
4. Structure, absolute configuration, and conformational study of resorcylic acid derivatives and related congeners from the fungus *Penicillium brocae* / Zhang P., Meng L.-H., M'andi A. [and etc] // RSC Adv.- 2015.- 5.- 39870.

¹Дальневосточный федеральный университет, 690922, г. Владивосток, Россия
email t0ym45ter@gmail.com

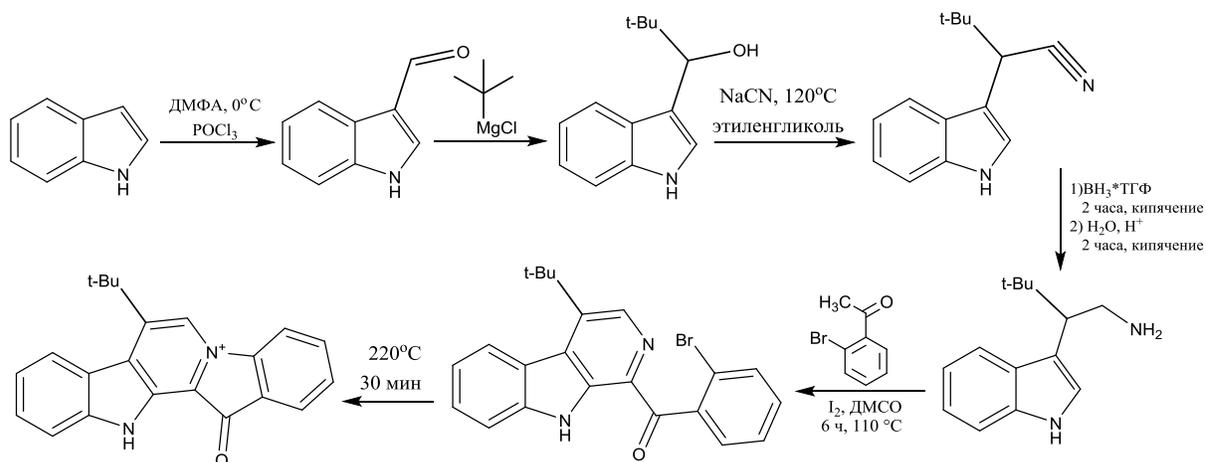
Гетероциклическая система 12*H*-пиридо[1,2-*a*; 3,4-*b*]дииндола является структурной основой нескольких морских алкалоидов. Одним из таких соединений является фаскаплизин. Данное соединение проявляет широкий спектр биологической активности, но является токсичным. Предполагается, что его токсичность связана с плоской структурой углеродного скелета, так как все полученные на данный момент неплоские аналоги фаскаплизина обладают значительно более низкой токсичностью в отношении как опухолевых, так и неопухолевых клеток.

В рамках данной работы были получены два неплоских производных фаскаплизина: 6- и 7-трет-бутилфаскаплизины. Было предположено, что данные соединения будут обладать пониженной токсичностью в отношении неопухолевых клеток, сохраняя при этом активность, характерную для фаскаплизина. Для этого был модифицирован известный способ получения фаскаплизина исходя из триптамина и *o*-бромфасетофена [1].



Синтез замещенных по положению 6 фаскаплизинов

Ранее нами были получены 6-метил и 6-фенилфаскаплизины, но разработанная синтетическая схема не позволяла получить трет-бутильное производное. Для решения данной проблемы схема была снова изменена, и целевое соединение было получено (рис. 1)



Синтез 7-трет-бутилфаскаплизина

7-трет-бутилфаскаплизин был синтезирован по схеме, представленной на рис. 2

Для полученных соединений были проведены испытания их биологической активности по отношению к нескольким линиям клеток рака простаты (PC-3, 22Rv1, DU145, LNCaP, VCaP), по результатам которых было показано, что неплоские производные фаскаплизина не отличаются по значениям селективности от фаскаплизина. Таким образом предположение о том, что введение объёмного заместителя должно привести к уменьшению токсичности в отношении неопухолевых клеток, оказалось неверным.

Таблица 1. Средняя цитотоксичность фаскаплизина и некоторых его производных по отношению к опухолевым и неопухолевым линиям клеток простаты

	Фаскаплизин	6-фенилфаскаплизин	6-метилфаскаплизин	6-трет-бутилфаск.	7-трет-бутилфаск.
Среднее IC ₅₀ по отношению к опухолевым клеткам	0.56	0.31	2.18	1,03	0,22
Среднее IC ₅₀ по отношению к здоровым клеткам	0.58	0.43	2.68	1,02	0,21
Селективность	1.03	1.40	1.23	0,99	0,95



Список литературы

1. A Cascade Coupling Strategy for One-Pot Total Synthesis of β -Carboline and Isoquinoline-Containing Natural Products and Derivatives /Yan-Ping Zhu, Mei-Cai Liu, Qun Cai [и др.]
// Chem. Eur. J. – 2013.- 19. с. 10132 – 10137.

УДК: 541.64:546.26

СИНТЕЗ ПОЛИКАЛЬЦИЙФЕНИЛСИЛОКСАНА И КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СКЕЛЕТА МОРСКОГО ЕЖА

Шапкин Н.П.¹, Хальченко И.Г.¹, Ким К.Х.¹, Папынов Е.К.^{1,2}, Федорец А.Н.¹, Маслова Н.В.¹,
Баланов М.И.¹

¹Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

e-mail: kim.kvank@students.dvfu.ru

Известно [1], что природные биоминералы являются органонеорганическими композитами, имеющими хорошо развитый кальций содержащий скелет. Взаимопроникающие минеральные композиты *Strongylocentrotus intermedius* образуют скелет структурированных кальций-нанокристаллов. Принимая во внимание возможности биомиметического применения скелета морского ежа для получения наноматериалов определенной структуры, целью настоящей работы был синтез поликальцийфенилсилоксана на основе ацетилацетоната кальция и получение композитов взаимодействием растворимого полимера со скелетом морского ежа *Strongylocentrotus intermedius*.

Поликальцийфенилсилоксан был получен взаимодействием бис(ацетилацетоната) кальция с полифенилсилоксаном двумя способами. Первый способ – кипячение исходных реагентов в толуоле в течение нескольких часов, второй – предварительно смесь исходных реагентов обрабатывали механически в шаровой мельнице с последующим кипячением в толуоле в течение нескольких часов. Были выделены в обоих синтезах две фракции – растворимая и нерастворимая. Они были исследованы с использованием ИК, ЯМР спектроскопии, элементного термического гравиметрического анализа, гельпроникающей хроматографии. Показано, что нерастворимая фракция является смесью ацетилацетоната кальция и полифенилсилоксана с небольшим содержанием кальция. Растворимая фракция – это поликальцийфенилсилоксан. Выход раство-

римой фракции выше во втором синтезе. Полимеры, полученные в первом и втором синтезах, аналогичны по составу и строению, что подтверждается физико-химическими методами. Далее растворимой фракцией синтеза 1 в толуоле был обработан скелет морского серого ежа *Strongylocentrotus intermedius*. При этом был получен композит №1, который обработали 2-3 %-ной соляной кислотой (композит №2) и затем прокалили при температуре 600 °С (композит №3). На каждой стадии состав композитов был исследован с помощью элементного анализа, ИК спектроскопии. Исследована морфология с помощью электронной растровой микроскопии (рис. 1).

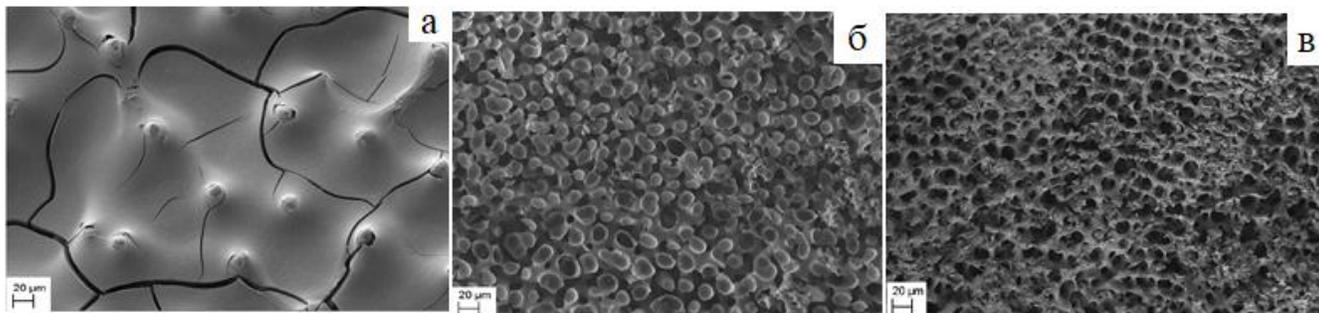


Рис. 1 Морфология поверхности композитов: а) № 1, б) № 2, в) № 3.

Для композита № 1 наблюдается сплошная покрытая полимером поверхность (рис. 1а). После обработки соляной кислотой (рис. 1б) наблюдается проявление инвертированной структуры полностью повторяющую внутреннюю структуру серого ежа. После прогрева композита морфология резко изменилась и проявилась структура скелета ежа, не до конца растворенного кислотой (рис. 1в). Химический состав поверхностной пленки композитов № 1-3 был исследован с помощью EDX-спектроскопии (табл. 2).

№ компо- зита	Найдено, %				Исходный растворимый полимер [(PhSiO _{1.5})CaO] _n		
	C	Si	Ca	Si/Ca	C	Si	Ca
1	55.2	5.68	6.12	1.33	37.5	21.6	16.0
2	59.1	14.10	0.65	31.0	55.8	21.7	-
3	14.96	04.01	22.98	0.25	силикат кальция		

«-» не обнаружено.

В композите №1 поликальцийфенилсилоксан образовал плёнку на поверхности скелета ежа, о чем свидетельствует нарушенное соотношение кремния к кальцию. После обработки кислотой открылась внутренняя структура, образованная поликальцийфенилсилоксаном, при этом также произошло извлечение кальция из поликальцийфенилсилоксана, то есть эта структура со-

стоит в основном из полифенилсилоксана с небольшим содержанием кальция. После нагревания произошла деградация кремнийорганической компоненты на поверхности, и проявился оставшийся кальцитный скелет ежа, так как при этом резко повысилось содержание кальция на поверхности, образовалась пленка силиката кальция.

Список литературы

1. Prockop, D. J. The collagen fibril: the almost crystalline structure / D. J. Prockop, A. Fertala // Journal of structural biology. – 1998. – V. 122. – P. 111-118.

УДК 54.057

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ БЛОЧНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С 2,2-ДИФТОРО-4-(П-ДИМЕТИЛАМИНОСТИРИЛ)-6-ФЕНИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНОМ

Кожемякина Е.К.¹, Свистунова И.В.¹, Федоренко Е.В.²

¹Дальневосточный федеральный университет, 690922, г. Владивосток, Россия

²Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Россия

e-mail: katerinachemistry1999@gmail.com

β -дикетонаты дифторида бора отличаются яркой люминесценцией как в кристаллическом состоянии, так и в растворах [1]. Благодаря этому возможно их применение в качестве органических светодиодов, умных чернил для маркировки ценных бумаг, а также солнечных концентраторов. Данные вещества в высоких концентрациях способны образовывать эксимеры в растворах и полимерных матрицах, что значительно увеличивает фотостабильность получаемых на основе этого класса соединений красителей. Одним из таких красителей является 2,2-дифторо-4-(п-диметиламиностирил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборин (рис.1).

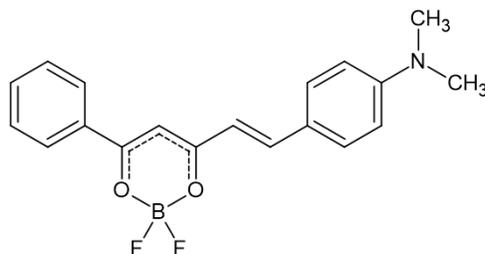


Рис. 1 2,2-дифторо-4-(п-диметиламиностирил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборин

Сополимеры 1 и 2 были получены путем полимеризации вышеупомянутого красителя и метилметакрилата (ММА) в отсутствие инициатора при температуре 85 и 90 °С. Сополимеры 3-6 изготовлены путем полимеризации данных соединений с добавлением инициатора – пероксида бензоила. Количество взятого полиметинового красителя было различным: для сополимеров 1-4 его количество составляло 1 мг, а для сополимеров 5 и 6, соответственно, 2 и 7 мг. Содержание бензоилацетонатных групп в продуктах, синтезированных в отсутствие инициатора, выше, чем у аналогичных полимеров, которые получали в его присутствии. Увеличение количества полиметинового красителя приводит также к возрастанию процентного содержания ВAc-групп. Сополимеры очищали от остатков метилметакрилата переосаждением гептаном из хлороформа и исходного красителя путём его перевода в водорастворимую соль.

В ходе работы установлено, что полиметиновый краситель обладает каталитическими свойствами и является инициатором полимеризации сравнимым по активности с бензоилпероксидом. В присутствии красителя в 3-5 раз увеличивается молекулярная масса полимера.

Растворы полимеров имеют три эмиссионных центра в основном состоянии: не агрегированных BF_2 -бензоилацетонатных фрагментов, J-агрегатов и комплексов с переносом заряда с N,N-диметиланилиновыми фрагментами. При возбуждении системы светом, возбуждающим мономерную люминесценцию, в спектре регистрируется также интенсивная люминесценция эксимеров и эксиплексов, что подтверждается данными время-разрешенной люминесцентной спектроскопии.

Обнаружены световодные свойства композиций на основе плёнок сополимеров и кварцевого стекла (рис. 2). Характер люминесценции на торцах кварцевого стекла зависит от степени агрегации BF_2 -бензоилацетонатных фрагментов в составе сополимера.

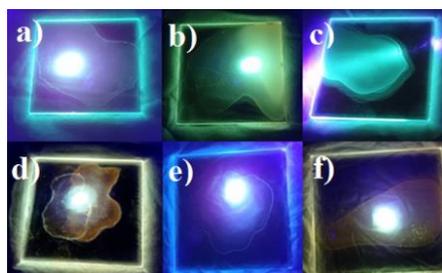


Рис. 2 Люминесценция сополимеров 1-6 на кварцевом стекле; а-f – сополимер 1-6 при освещении лазером с длиной волны 405 нм

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 19-03-00409



Список литературы

1. Luminescence of a Polymer Composite Doped with Boron Chelates. Mechanism of Luminescence Sensitization / A. A. Khrebtov, E. V. Fedorenko, L. A. Lim, V. A. Reutov // Optics and Spectroscopy. – 2018. – Vol. 124, №. 1. – P. 68-71.

УДК 544.526.5

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ ВИСМУТАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Козырев Д.Н.¹, Кумейко В.В.¹, Штарёв Д.С.²

¹Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

²Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, Владивосток, Россия

e-mail: kozyrev.dn@students.dvfu.ru

В конце 2019 года мир был охвачен пандемией коронавируса, что сделало актуальным изучение одной из областей применения фотокатализаторов видимого света – их антибактериальное действие. Ранее исследование антибактериального действия висмутатов щелочноземельных металлов было проделано лишь на висмутате стронция SrBi_2O_4 [1,2]. В этих работах исследователи показали его антибактериальная активность против *Vibrio*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* и *Bacillus subtilis*, а также частично рассмотрен механизм антибактериального действия. Делая анализ фотокаталитической активности [3,6,7] висмутатов различных щелочноземельных металлов, а также их зонных структур [3,4,5], для исследования были отобраны следующие висмутаты: висмутаты кальция $\text{Ca}_5\text{Bi}_{14}\text{O}_{26}$, CaBi_2O_4 , $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$, и $\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, висмутаты стронция $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$, and $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$, и висмутат бария BaBiO_3 . Оценка антибактериальной активности исследуемых висмутатов была сделана в отношении условно патогенных грам(+) бактерий (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*) и грам(–) бактерий (*Vibrio* sp., *Escherichia coli*), выделенных из морских организмов и хранящихся в коллекции живых микроорганизмов Морского биобанка ННЦМБ ДВО РАН.

Предварительно культуры были выращены до log-фазы в жидкой среде на основе морской воды (Yoshimizu, Kimura, 1976), затем культуры были разведены в той же среде до $A_{600} = 0,05$, далее мы внесли по 2 мл суспензий в лунки 24-луночного планшета, которые содержали по 6 мг соответствующего висмутата, и также в лунки без добавок для оценки нормального роста

бактерий. После была проведена инкубация при 37 °С и постоянном перемешивании (120 rpm) как на свету, так и в темноте в качестве контроля.

Облучение было проведено светодиодной лампой мощностью 18 Вт. Освещённость поверхности образца составляла 225 мВт/см².

Измерение оптической плотности A_{600} суспензий, в качестве показателя роста бактериальных культур, было проведено при помощи планшетного спектрофотометра Cytation 5 Imaging Reader (BioTek Instruments, США) при сканировании каждой лунки планшета в 9 точках.

Эксперимент проводили в течение 48 часов. Измерение оптической плотности делалось раз в 4 часа. На основе полученных результатов были построены кривые нарастания оптической плотности. Было показано, что после 24 часов кривые нарастания выходят на плато-фазу. Поэтому мы производили оценку каталитического действия культур через 24 часа.

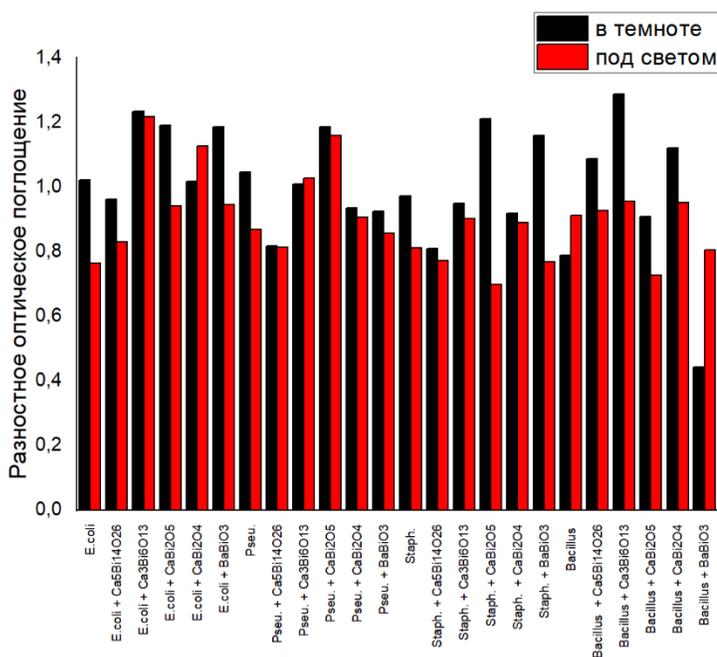


Рисунок 1 – Изменение оптической плотности в присутствии различных культур и различных фотокатализаторов под лампой через 24 часов

Результаты эксперимента показали, что через 24 часов с начала эксперимента явную антибактериальную активность проявляют висмутат кальция CaBi_2O_5 в отношении *Staph*, BaBiO_3 в отношении *Staph*, а также $\text{Ca}_3\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ проявляет антибактериальную активность в отношении *Bacillus* (рисунок 1).



Таким образом, CaBi_2O_5 , BaBiO_3 , $\text{Ca}_3\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ являются перспективными материалами для разработки антибактериальных покрытий в отношении грам(+) бактерий.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10013)

Список литературы

1. Hu C. Efficient Destruction of Pathogenic Bacteria with NiO/SrBi₂O₄ under Visible Light Irradiation / C. Hu, X. Hu, J. Guo, J. Qu // *Environmental Science & Technology*. – 2006. – Vol. 40. - № 17. – P. 5508-5513.
2. Hu X. Photocatalytic decomposition of acetaldehyde and Escherichia coli using NiO/SrBi₂O₄ under visible light irradiation / X. Hu, C. Hu, J. Qu // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2006. – Vol. 69. – P. 17–23.
3. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Ryabchuk V.K., Rudakova A.V., Murzin P.D., Molokeev M.S., Koroleva A.V., Blokh A.I., N. Serpone. Solid-State Synthesis, Characterization, UV-Induced Coloration and Photocatalytic Activity – The Sr₆Bi₂O₁₁, Sr₃Bi₂O₆ and Sr₂Bi₂O₅ Bismuthates. *Catalysis Today* 340 (2020) 70–85.
4. D.S. Shtarev, A.V. Shtareva, V.K. Ryabchuk, A.V. Rudakova, Nick Serpone. Considerations of Trends in Heterogeneous Photocatalysis. Correlations between conduction and valence band energies with bandgap energies of various photocatalysts. *ChemCatChem* 2019, 11, 3534–3541.
5. D.S. Shtarev, V.K. Ryabchuk, A.V. Rudakova, A.V. Shtareva, M.S. Molokeev, E.A. Kirichenko, and N. Serpone. Phenomenological Rule from Correlations of Conduction/Valence Band Energies and Bandgap Energies in Semiconductor Photocatalysts: Calcium Bismuthates versus Strontium Bismuthates. *ChemCatChem* 2020. DOI: 10.1002/cctc.201902236
6. D.S. Shtarev, A.V. Shtareva, R. Kevorkyants, A.V. Rudakova, M.S. Molokeev, T.V. Bakiev, K.M. Bulanin, V.K. Ryabchuk, and N. Serpone. Materials Synthesis, Characterization and DFT Calculations of the Visible-Light-Active Perovskite-like Barium Bismuthate Ba_{1.264(4)}Bi_{1.971(4)}O₄ Photocatalyst. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, Vol. 8, 3509-3519.



7. 7. Shtarev D.S., Kevorkyants R., Molokeev M.S., Shtareva A.V. The effect of composition on optical and photocatalytic properties of visible light response materials Bi_{26-x}Mg_xO₄₀. Inorganic Chemistry, 2020, Vol. 59, Issue 12, p. 8173–8183.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ ЦЕМЕНТОВ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

**Красицкая С.Г.¹, Вавренюк С.В.², Тананаев И.Г.¹, Самусь М.А.¹,
Баланов М.И.¹, Степанов Е.С.¹**

¹*Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия*

²*Дальневосточный научно-исследовательский, проектно-конструкторский и технологический институт по строительству, г. Владивосток, Россия*

e-mail: krasitskaya.sg@dvfu.ru

В литературе описана возможность использования кремнийорганических соединений в качестве модификаторов цементных композиций для улучшения их физико-химических свойств. Ранее авторами [1] было проведено сравнительное исследование физико-химических и прочностных характеристик цементных композиций, модифицированных полифенилсилоксаном и поликальцийфенилсилоксаном. Присутствие кремнийорганических полимеров повышает морозостойкость цементного камня, а также прочность на изгиб и сжатие. Представляло интерес определить степень прививки и механизм вхождения кремнийорганических модификаторов в состав цементной композиции и цементного камня. Исследования проводились методом экстракции хлороформом в аппарате Сокслета. По разнице массы вводимого и экстрагированного модификатора судили о количестве модификатора, закрепившегося на поверхности цементных зерен. Степень прививки полифенилсилоксана и поликальцийфенилсилоксана после процесса твердофазной механоактивации (при помоле клинкера) составила 47 % и 76 % соответственно, а после затворения цементного камня – 100 %. Таким образом, взаимодействие кремнийорганических модификаторов с цементными системами начинается в процессе твердофазной механохимической активации и продолжается в процессе гидратации и связывания цементного камня.

Список литературы

1. Tokar, E A Investigation of Cement Compositions Modification with Organo-silicon Compounds / E A Tokar, S V Vavrenyk, S G Krasitskaya // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 262 (2017) 012015

УДК 547.466.1

QSPR-АНАЛИЗ АКТИВНОСТИ В АЦИЛИРОВАНИИ TYR-PRO

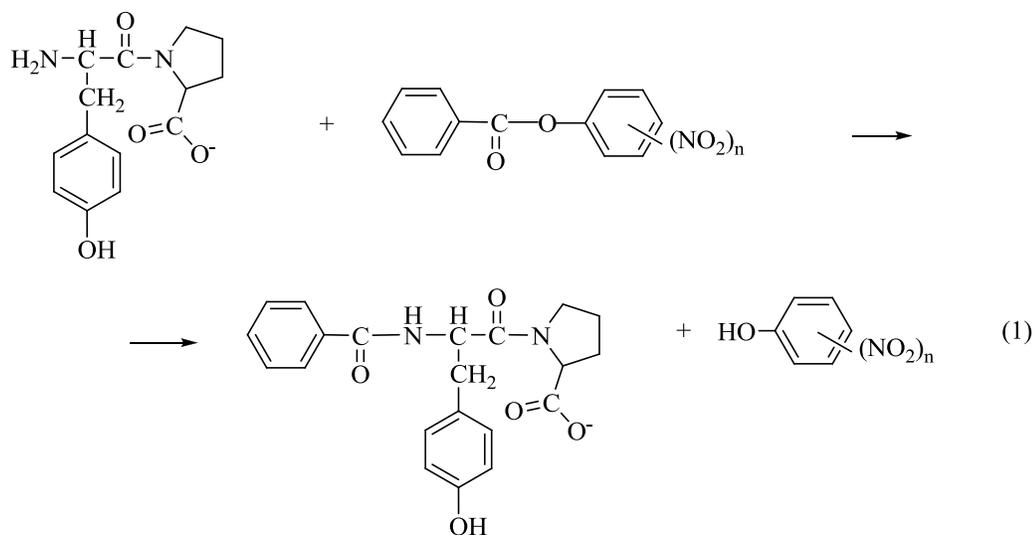
Кустова Т.П.¹, Кочетова Л.Б.¹, Хачатрян Д.С.²

¹ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», г. Иваново, Россия

²ФГУП «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»»

e-mail: kustova_t@mail.ru

Интерес профессионального сообщества к тирозилпролину и его аналогам, модифицированным по C- и N-концевым группам, диктуется его экспериментально установленной анальгетической активностью при раздражении термо-, механо- и хеморецепторов боли у лабораторных животных. Ранее [1] нами было выполнено комплексное исследование реакционной способности *L-Tyr-L-Pro* на основе изучения кинетики его бензоилирования в водном 1,4-диоксане (реакция 1) и квантово-химических расчетов структурных, энергетических и электронных характеристик дипептида.

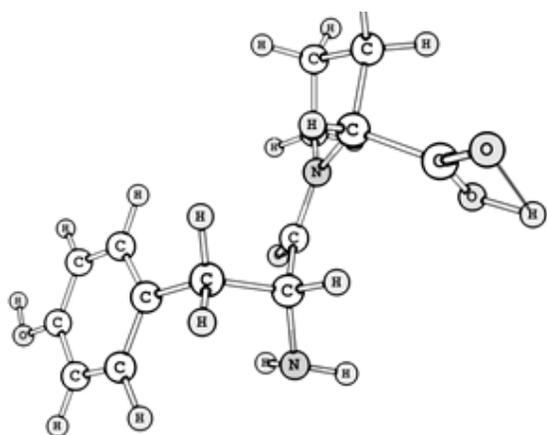


В дальнейшем в круг объектов исследования был включен тирозилпролин, в котором карбоксильная группа была заменена на CH_2OH . Реакцию проводили при большом избытке ди-

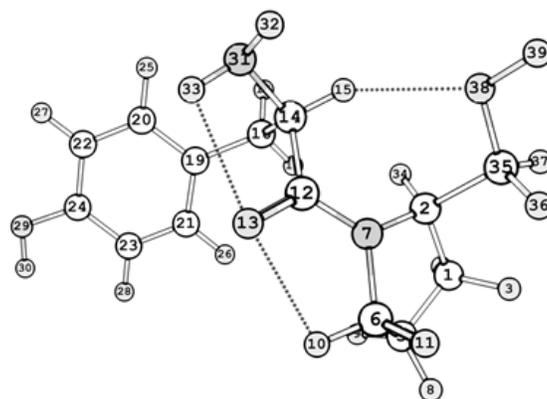
пептида (в 10^2 раз) по сравнению с ацилирующим агентом. За скоростью взаимодействия следили по изменению концентрации продуктов реакции – нитрозамещенных фенолят-ионов с использованием спектрофотометрического метода ($\lambda = 400$ нм).

Установлено, что константа скорости реакции с участием 2,4-динитрофенилового эфира бензойной кислоты в случае *L-Tyr-L-Pro-CH₂OH* выше более, чем в 4 раза по сравнению с немодифицированным *Tyr-Pro*, и составляет $(1,97 \pm 0,12) \cdot 10^{-1}$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

С целью прогнозирования констант скорости в рамках рассматриваемой реакционной серии представлялось важным найти подходящий дескриптор на основе компьютерного моделирования рассматриваемых объектов в нейтральной и анионной формах. Методом DFT/B3LYP/cc-pVTZ выполнен конформационный анализ молекул, для дальнейшего исследования выбраны самые устойчивые конформеры (рис. 1), проведен NBO-анализ распределения электронной плотности на нуклеофильном центре дипептидов – атоме азота концевой аминокетильной группы. Расчеты показали, что в качестве дескриптора реакционной способности может выступать энергия неподеленной пары (E_{LP}) атома азота первичной аминокетильной группы.



L-Tyr-L-Pro; $E_{LP} = -8,51$ эВ



L-Tyr-L-Pro-CH₂OH; $E_{LP} = -8,21$ эВ

Рис. 1. Строение устойчивых конформеров дипептидов. Все конформеры имеют внутримолекулярные водородные связи

Исследование выполнено в рамках проекта «Биологически активные дипептиды: исследование реакционной способности в ацилировании и компьютерное моделирование маршрутов реакций» (№ 15-21-Г) при финансовой поддержке Ивановского государственного университета.

Список литературы



8. Кустова, Т. П. Реакционная способность *Tyr-Pro* в бензоилировании в среде водного 1,4-диоксана / Т. П. Кустова, И. И. Локтева, Л. Б. Кочетова, Д. С. Хачатрян // Журнал органической химии. – 2020. – Т. 56, № 6. – С. 933-940.

УДК 577.1

ВТОРИЧНЫЕ МЕТАБОЛИТЫ ГРИБА *PENICILLIUM ANTARCTICUM* КММ 4685

Лещенко Е.В.^{1,2}, Меньшов А.С.², Попов Р.С.², Журавлева О.И.^{1,2}

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

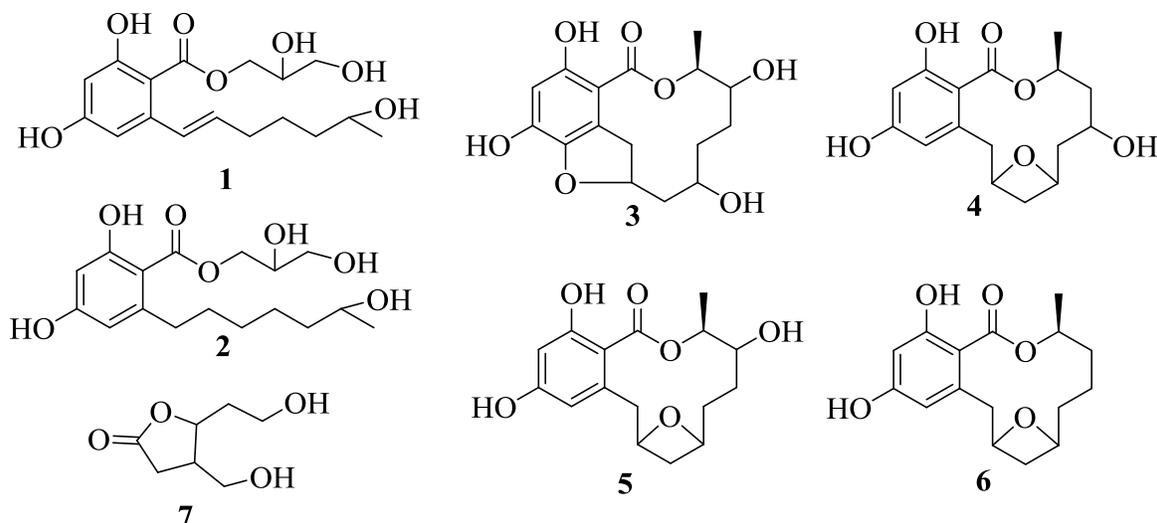
²Тихоокеанский институт биоорганической химии им Г.Б. Елякова РАН, Владивосток,
Россия

e-mail: bykadorovachem@gmail.com

Известно, что более 50% лекарственных препаратов созданы на основе соединений, выделенных из природных источников. Поэтому выделение новых биологически активных природных соединений является важной фундаментальной задачей на пути к поиску «молекул-лидеров» – основы для создания лекарственных препаратов. С 2014 по 2018 гг. количество выделенных новых природных соединений из морских грибов выросло на 85% [1]. Таким образом морские грибы являются перспективными и богатыми источниками новых биологически активных соединений. Ранее из грибов рода *Penicillium*, ассоциированными с морскими водорослями и травами Японского моря, в нашей лаборатории были выделены новые поликетиды декалинового типа [2], 6,6-спирокетали [3] и сесквитерпены эудесманового типа [4].

Продолжая поиск новых природных соединений среди грибов-микромикетов, мы исследовали гриб *Penicillium antarcticum* КММ 4685 (морская бурая водоросль *Sargassum miyabei*, Японское море). Из этилацетатного экстракта этого гриба в результате хроматографического разделения на колонке с силикагелем было получено 10 фракций, которые в дальнейшем последовательно очищали при помощи нормально- и обращенно-фазовой ВЭЖХ до получения индивидуальных соединений **1–7**. Химические структуры выделенных соединений установлены методами ЯМР-спектроскопии и Масс-спектрометрии высокого разрешения. Макроциклические лактамы **3–5** являются производными известных микоэстрогенов α -зеараланола (зеранол) и β -зеараланола (теранол) из грибов рода *Fusarium*. Экспериментальные исследования показывают, что зеранол нарушает работу эндокринной и репродуктивной систем, в низких концентрациях

вызывает рост некоторых опухолевых клеток, а в высоких – подавляет рост таких опухолей [5]. Соединения **1** и **2**, по-видимому, являются их предшественниками, а соединение **7** является предшественником изопатулина – метаболита грибов рода *Penicillium*.



Исследование выполнено в рамках Гранта РФФ №19-74-10014.

Список литературы

1. 1. Marine natural products / Carroll A. R., Copp B. R., Davis R. A. [et al]. // Natural Product Reports. – 2020. – Vol. 37, N 2. – P. 175–223.
2. 2. Zosteropenillines: polyketides from the marine-derived fun / Afiyatullof S. S., Leshchenko E. V., Berdyshev D. V. [et al]. // Marine Drugs. – 2017. – Vol. 15, N 2. – P. 46.
3. 3. Sargassopenillines A-G, 6,6-spiroketals from the alga-derived fungi *Penicillium thomii* and *Penicillium lividum* / Zhuravleva O. I., Sobolevskaya M. P., Afiyatullof S. S. [et al]. // Marine Drugs – 2014. – Vol. 12, N 12. – P. 5930–5943.
4. 4. New eudesmane sesquiterpenes from the marine-derived fungus *Penicillium thomii* / Afiyatullof S. S., Leshchenko E. V., Sobolevskaya M. P. [et al]. // Phytochem. Lett. – 2015. – Vol. 14, P. 209–214.
5. 5. Impact of fusarium-derived mycoestrogens on female reproduction: A systematic review / Kinkade C. W., Rivera-Núñez Z., Gorczyca L. [et al]. // Toxins. – 2021. – Vol. 13, N 6. – P. 1–26.



СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СКЕЛЕТА МОРСКОГО ЕЖА

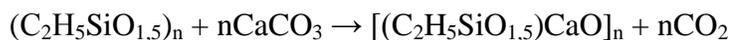
Мелешко А.А.¹, Хальченко И.Г.¹, Шапкин Н.П.¹

¹Дальневосточный федеральный университет, 690922, Приморский край, г. Владивосток,
о. Русский, п. Аякс, 10, Россия
e-mail: anya_meleshko@mail.ru

Иглокожие имеют хорошо развитый кальцийсодержащий скелет. Общей чертой таких скелетов являются кристаллы кальция, погруженные в дерму [1,2]. Известно, что взаимопроникающие минеральные композиты *Strongylocentrotus intermedius* (Agassiz 1863) образуют скелет структурированных кальцийорганических нанокристаллов [3]. Панцирь морского ежа является потенциальным источником кальция для синтеза кальцийсодержащих биоматериалов, так как большая часть панциря состоит из карбоната кальция, а остальные составляющие — это белковые вещества с органическими ферментами.

Целью исследования являлось получение структурно – упорядоченного композита на основе скелета морского ежа в качестве структурирующего темплата и поликальцийэтилсилсесквиоксана в роли полимерного наполнителя, и исследование его свойств.

В ходе темплатного синтеза были получены композитные материалы на основе поликальцийэтилсилсесквиоксана (ПКЭССО) в роли полимерного наполнителя, а скелет морского ежа в роли структурирующего темплата. Поликальцийэтилсилсесквиоксан был получен методом механохимической активацией на основе скелета морского ежа (синтез 1) и карбоната кальция (синтез 2) с последующим кипячением в толуоле. Реакция получения ПКЭССО предположительно протекает по уравнению:



На основании результатов термогравиметрического анализа было показано, что ПКЭССО, полученный из карбоната кальция и полиэтилсилсесквиоксана имеет более плотную и прочную структуру. А при нагревании ПКЭССО, полученного на основе скелета ежа до температуры 550 °С, происходит выделение летучего соединения кремния. Затем полученными полимерами был обработан скелет морского ежа в соотношении 1:10. Полученные композиты

подвергались прокаливанию при температуре 550 °С и обработке соляной кислотой 4% концентрации для удаления основной структуры темплата.

Было показано, что ПКЭССО на основе карбоната кальция в ходе темплатного синтеза не покрывает каналы темплата тонким слоем, а забивает их (рис. 1б), в то время как ПКЭССО на основе скелета морского ежа покрывает внутренние стенки каналов тонким слоем (рис. 1а).

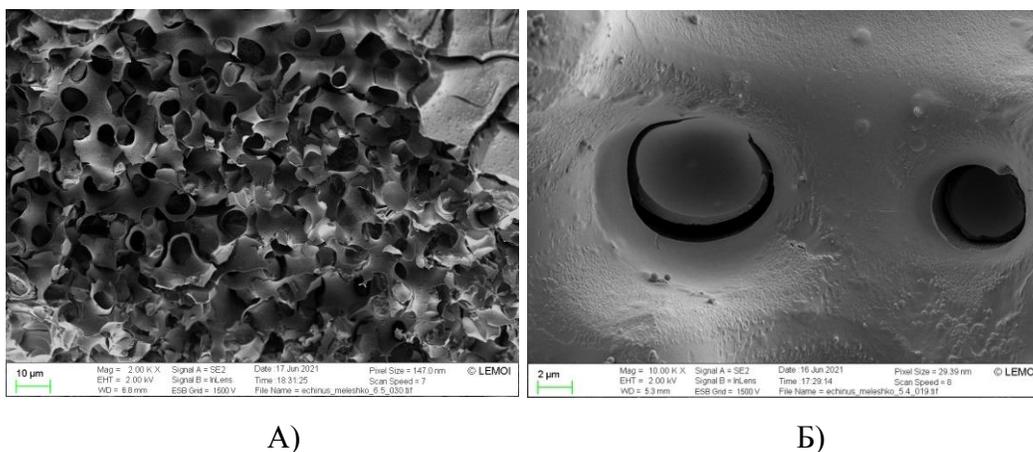


Рисунок 1 – полученные композиты а) 1 синтеза; б) 2 синтеза в сканирующем электронном микроскопе

Исследование сорбционных свойств полученных композитов показало, что композиты 1 и 2 синтеза обладают хорошей сорбционной активностью в отношении метиленового голубого (150 и 39.8 мг/г соответственно).

Список литературы

1. Ebert. T.A., A new theory to explain the origin of growth lines in sea urchin spines / T.A. Ebert //Marine Ecology Progress Series. – 1986 – V34 – pp. 197-199.
2. Su, X., The structure of sea urchin spines, large biogenic single crystals of calcite/ X. Su, S. Kamat, A.H. Heuer, //Journal of Materials Science –2000 – V35 – pp. 5545–5555.
3. Strathmare R.R., The role of Spines in Preventing Structural Damage to Echinoid Tests / R.R. Strathmare // Paleobiology – 1981. – V7. – pp 400-406.



VIII ISCE

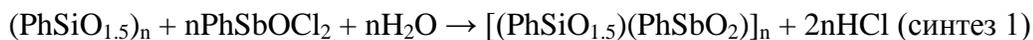
VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

УДК 54.05+547.1

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА С
СОЕДИНЕНИЯМИ СУРЬМЫ (V) В УСЛОВИЯХ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ
АКТИВАЦИИ****Панчева Е.А.¹, Капустина А.А.¹, Либанов В.В.¹**¹*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия**e-mail: pancheha.ea@students.dvfu.ru*

В работе изучено механохимическое взаимодействие полифенилсилсесквиоксана с дихлоро(фенил)оксостибаном с исходным соотношением Si/Sb=1:1 (синтез 1) и полифенилсилсесквиоксана с тетрачлор(2,4-пентандионат)сурьмы с исходным соотношением Si/Sb=2:1 (синтез 2). Синтезы проводились в планетарной мономельнице «Pulverisette 6» с частотой 600 оборотов в минуту (10 Гц) и временем активации 3 минуты. Отношение массы насадки к массе полезной загрузки во всех синтезах приблизительно равнялось 1.8. Продукты синтезов изучались методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, элементным и рентгенофазовым анализами.

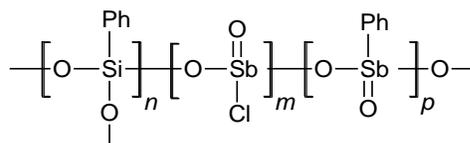
Предполагаемые схемы реакций:



Реакционная смесь синтеза 1 представляла собой коричневую порошкообразную массу, которую разделили на растворимую и нерастворимую в толуоле фракции. Нерастворимая фракция представляла собой светло-коричневое вещество, представляющее собой смесь сшитого полифенилсилоксана, оксида кремния и пентаоксида дихлорида сурьмы (III). Состав фракции выражается формулой $3.9 \cdot \text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2 \cdot (\text{PhSiO}_{1.5})_{0.7} \cdot 0.3\text{SiO}_2$ (найденно/вычислено, %: Si 1.1/0.9, Sb 73.3/73.3, С 2.0/1.7, Cl 12.7/10.3). Фазовый состав нерастворимой фракции подтверждён рентгенофазовым анализом (содержание пентаоксида дихлорида сурьмы (III) составляет 77 %).

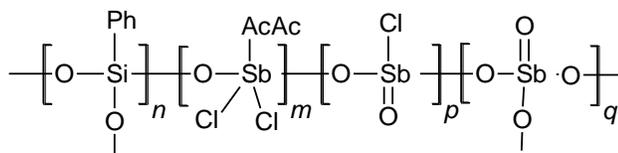
Растворимая фракция синтеза 1 представляет собой аморфное соединение бордового цвета. По данным элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии данная фракция является полисурьмафенилсилоксаном, состав которого выражается формулой $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10.36}(\text{OSb}(\text{O})\text{Cl})(\text{PhSb}(\text{O})\text{O})_{2.5} \cdot 0.27\text{PhCH}_3]_n$ (найденно/вычислено, %: Si 13.9/13.6, Sb 20.6/20.0, С 50.9/44.6, Cl 1.7/1.7). Полимерный характер растворимой фракции подтверждён данными РФА.

Полимерный полисурьмафенилсилоксан содержит в своём составе следующие структурные фрагменты:



В результате осаждения гептаном толуольного раствора реакционной массы синтеза 2 было выделено две фракции: высокомолекулярная (осаждённая) фракция коричневого цвета (фракция 1) и низкомолекулярная фракция (фракция 2) светло-жёлтого цвета.

Согласно данным элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии фракция 1 синтеза 2 представляет собой высокомолекулярное соединение следующего состава: $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{4.9}(\text{OSb}(\text{AcAc})\text{Cl}_2)_{0.25}(\text{OSb}(\text{O})\text{Cl})_{0.5}(\text{Sb}(\text{O})\text{O}_{1.5})_{0.25}]_n$ (найдено/вычислено, %: Si 14.7/16.2, Sb 13.0/14.4, C 39.6/43.6, Cl 4.1/4.2). Полученный полисурьмафенилсилоксан содержит следующие структурные элементы:



Фракция 2 синтеза 2 представляет собой невступившее и частично разложившееся сурьмаорганическое соединение с незначительным содержанием исходного полифенилсилсесквиоксана $[(\text{PhSiO}_{1.5})(\text{Sb}(\text{AcAc})\text{Cl}_4)_{2.8}(\text{SbO}_2\text{AcAc})_{0.8}]$ (найдено/вычислено, %: Si 2.1/2.1, Sb 30.5/32.5, C 23.5/21.4, Cl 30.7/29.5).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ 1-АРИЛ(ГЕТАРИЛ)-5-АРИЛ(ГЕТАРИЛ)ПЕНТА-2,4-ДИЕН-1,3-ДИОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА

Пузырьков З.Н.¹, Свистунова И.В.¹, Федоренко Е.В.²

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

e-mail: puzyrkov.zn@dvfu.ru

Полиметиновые и метиновые красители на основе β-дикетонатов дифторида бора известны как интенсивно окрашенные и флуоресцирующие вещества, интерес к которым в последнее время возрос из-за их практической ценности в качестве материалов, используемых для накопления и хранения данных, органических светодиодов (OLED), органических светоизлучающих транзисторов (OLET), фотопереключающих устройств и датчиков. [1]. На данный момент описаны лишь немногие красители, основанные на β-дикетонатах и отсутствуют систематические исследования на эту тему. Поэтому данная работа посвящена изучению влияния альфа-заместителя для ряда полиметиновых красителей дикетонатов дифторида бора на их люминесцентные и физико-химические свойства.

В работе нами был получен ряд 1-арил(гетарил)-5-арил(гетарил)пента-2,4-диен-1-онатов дифторида бора (1a-10a, рисунок 1) альдольно-кетоновой конденсацией альдегидов с ареноилацетонатами дифторида бора (1-10). Были подобраны условия: в качестве растворителя был использован этилацетат и в качестве основания бутиламин [2]. Выход полученных соединений колеблется от 11 до 91%, что связано с растворимостью продуктов в этилацетате.

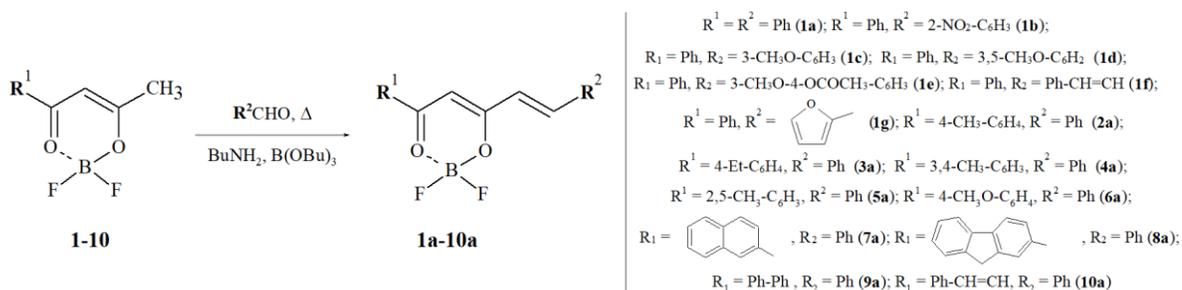


Рис. 1 Схема синтеза соединений 1a-10a

При сравнении спектров поглощения и люминесценции соединений 1a-10a (рисунок 2) можно выявить следующие закономерности: соединение 1a не имеет заместителей в фенильных

кольцах и является образцом сравнения, позволяющим выявить влияние заместителей на люминесцентные свойства полиметиновых красителей, полученных на основе β -дикетонатов дифторида бора. При введении алкильных заместителей (сигма-доноров) в фенильное кольцо в ряду 1a-4a происходит незначительное bathochromное смещение максимумов спектров поглощения (4-5 нм). При введении π -донорных заместителей, таких как метокси-группа, происходит bathochromное смещение максимумов спектров поглощения, так как увеличивается перенос электронной плотности с фенильного заместителя на хелатный цикл. При увеличении π -сопряжения в альфа-заместителе (дифенил, флуоренил, стильбенил) максимумы спектров люминесценции значительно сдвигаются в красную область по сравнению с 1a (рис 2). Для изомерных соединений, отличающихся только положением метильных заместителей в фенильном кольце (4a, 5a), положение максимума спектра поглощения (рисунок 2a) различается на 20 нм, что значительно при одинаковой π -системе молекулы.

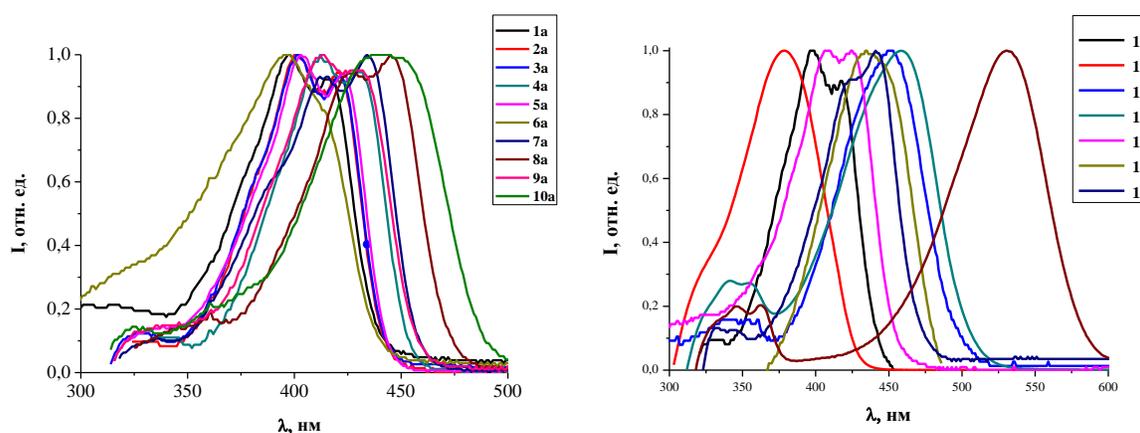


Рис. 2 Спектры поглощения соединений 1a-10a в хлороформе

Таким образом, было показано, что введение σ -акцепторных заместителей приводит к гипсохромному смещению максимумов спектров поглощения из-за ослабления переноса электрона с фенильного заместителя на хелатный цикл. Также показано, что π -донорные заместители bathochromно смещают максимумы спектров поглощения, так как усиливается перенос электрона с фенильного заместителя на хелатный цикл.

Исследование выполнено в рамках проекта РФФИ № 19-03-00409

Список литературы

1. Samuel, I. D. W. Organic Semiconductor Lasers / I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull // Chem. Rev. – 2007. № 107. – P. 1272-1295.

2. Liu, K. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -Promoted concise synthesis of difluoroboron-derivatized curcumins from aldehydes and 2,4-pentanedione / K. Liu, J. Chen, J. Chojnacki, S. Zhang // *Tetrahedron Lett.* – 2013. – № 54. – P. 2070-2073.

УДК 54.057

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕЛЕНИЛХЛОРИДОВ С β -ДИКЕТОНАМИ

Свистунова И.В.¹, Третьякова Г.О.¹, Пузырьков З.Н.¹

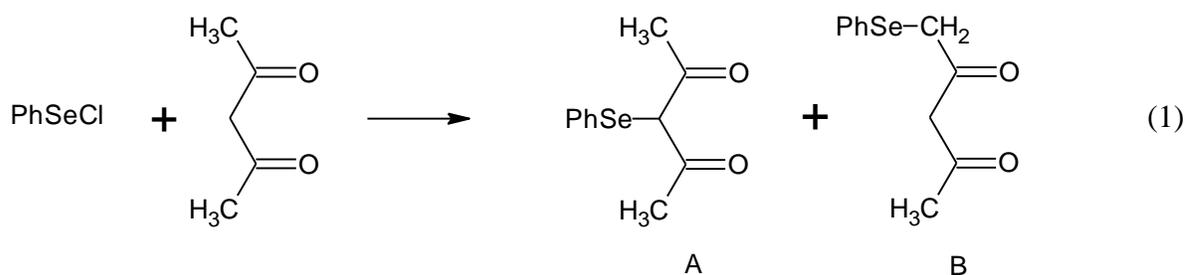
¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

e-mail: svistunova.iv@dvfu.ru

Ранее, при исследовании взаимодействия сульфенил- и селенилхлоридных производных ацетилацетоната бора с кетонами и дикетонами, мы обнаружили, что $\text{F}_2\text{B}(\text{acacSeCl})$ реагирует с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром с образованием продуктов, содержащих селенохелатный фрагмент не у центрального, а у бокового атома углерода [1].

Так как в литературе систематические исследования взаимодействия селенилхлоридов с дикетонами отсутствуют, мы провели изучение реакции PhSeCl с дикетонами, содержащими атомы водорода у центрального углерода и у α -атомов углерода заместителей.

В результате было установлено, что PhSeCl взаимодействует с ацетилацетоном с образованием обоих возможных изомеров (А и В):

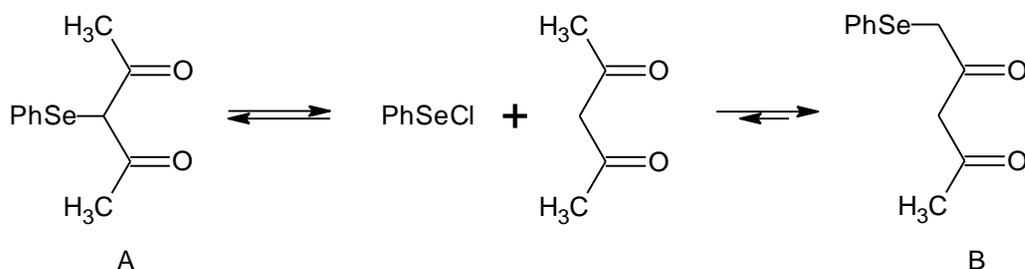


Соотношение образующихся в результате реакции изомеров А и В сильно зависит от условий реакции и в первую очередь от ее длительности: первоначально в реакционной смеси преобладает изомер А, а через 1-2 часа основным продуктом является изомер В.

Эксперименты с индивидуальными изомерами А и В позволили установить, что превращение изомера А в изомер В происходит только в присутствии дикетона (ацетилацетона) и хло-

ристого водорода. При длительном выдерживании образуется смесь, в которой соотношение изомеров А : В составляет, примерно, 1 : 7. В аналогичных условиях изомер В так же частично изомеризуется с образованием смеси примерно такого же состава.

Таким образом, образование двух изомеров в реакции (1) обусловлено протеканием двух параллельных обратимых взаимодействий в результате которых происходит постепенное накопление изомера В:



Соотношение изомеров А и В в реакции определяется свойствами радикала, связанного с атомом селена, а также заместителями, присутствующими в β-дикетоне.

Список литературы

1. Svistunova I.V., Tretyakova G.O., Gaivoronskaya K.A. Reactions of sulfenyl- and selenylchlorides of boron difluoride acetylacetonate with C-H acids // Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. – 2017. – V. 192, N 11. – P. 1177–1187.

УДК 547.94

ИЗУЧЕНИЕ ТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ 9-ФЕНИЛФАСКАПЛИЗИНА

Сидорова М.А.¹, Жидков М.Е.¹, Попов А.М.², Стышова О.Н.², Климович А.Н.²

¹ Дальневосточный федеральный университет (ДВФУ), Владивосток, Россия,

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский институт
биоорганической химии им. Г.Б. Елякова Дальневосточного отделения Российской академии
наук (ТИБОХ), Владивосток, Россия

e-mail: ma_sid2020@mail.ru

Сегодня вторичные метаболиты, подобные фаскаплизину (**1**) (рисунок 1), рассматриваются в качестве перспективных соединений-лидеров для разработки новых лекарственных препаратов, поскольку обладают широким спектром биологической активности[1-3]. Однако его токсичность не позволяет применение фаскаплизина в медицине. В работе [4] проведено исследование на мышах серии ICR, которое показало, что средняя летальная доза (ЛД₅₀) для фаскаплизина при внутривенном введении составляет 38,5 мг/кг. Поэтому для уменьшения токсичности мы решили ввести в структуру нативного алкалоида объёмный заместитель.

Была разработана схема синтеза его производного 9-фенилфаскаплизина (**2**).



Рисунок 1 – Фаскаплизин (**1**) и 9-фенилфаскаплизин (**2**).

Проведено исследование острой токсичности 9-фенилфаскаплизина на белых аутбредных мышах-самках ICR (CD-1), используя метод Кербера. Раствор изучаемого препарата вводили в брюшинную полость однократно в объеме 0,2 мл. Токсичность вещества оценивали путем мониторинга выживаемости (таблица №1).

Таблица 1. Определение токсичности 9-фенилфаскаплизина на мышах по методу Кёрбера (n=5)

Показатель	№ группы				
	1	2	3	4	5
Доза, мг/кг	10	20	30	40	Контроль на растворитель
Доза, мг/мышь	0,3	0,6	0,9	1,2	-
Доза мг/мл	1,5	3	4,5	6	-
% погибших животных	0	40	60	100	0
Число животных общее/погибшие	5/0	5/2	5/3	5/5	5/0
Z	1	2,5	4		
d	10	10	10	10	10
n	5	5	5	5	5
Zd/n	2	5	8		-
<i>Примечание: Z – среднее арифметическое из числа животных, у которых отмечен токсический эффект под влиянием 2-х смежных доз; d – интервал между двумя смежными дозами, n – количество животных в каждой группе</i>					

Определено, что средняя летальная доза (ЛД₅₀) для исследуемого вещества составила 25 мг/кг при внутрибрюшинном введении.

Таким образом, показано, что показатели острой токсичности фаскаплизина (1) и 9-фенилфаскаплизина (2) сопоставимы. При этом у фенильного производного отмечена меньшая растворимость по сравнению с нативным алкалоидом.

Список литературы

1. R. Soni, L. Muller, P. Furet, J. Schoepfer, C. Stephan, S. Zunstein-Mecker, H. Fretz, B. Chaudhuri // Biochem. Biophys. Res. Commun.-2000.- № 275.- P. 877-884.
2. S. Manda, S. Sharma, A. Wani, P. Joshi, V. Kumar, S. K. Guru, S. S. Bharate, S. Bhushan, R. A. Vishwakarma, A. Kumar, S. B. Bharate // European Journal of Medicinal Chemistry. - 2016.-№107.-P. 1-11.
3. T. A. Johnson, L. Milan-Lobo, T. C Lorig-Roach, P. Crews, J. L. Whistler // ACS Chemical Neuroscience. – 2016.-V. 8, № 3.- P. 473-485.
4. X. Yan, H. Chen, X. Lu, F. Wang, W. Xu, H. Jin, P. Zhu // European Journal of Medicinal Chemistry. - 2011.-№43.-P. 251-259.



VIII ISCE

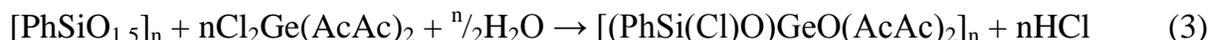
VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

УДК 678.01:54+678.84

**СИНТЕЗ ПОЛИГЕРМАНОФЕНИЛСИЛОКСАНОВ В УСЛОВИЯХ
МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ****Капустина А.А., Белозерова Л.А., Либанов В.В., Шапкин Н.П., Боева Е.С.***Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия**e-mail:belozerova.la@students.dvfu.ru*

Впервые применение механохимической активации для получения полигерманофенил-силоксанов описано в работе [1]. Авторы использовали в качестве исходных веществ полифенилсилесквиоксан (ПФС) и оксид германия (IV).

В настоящей работе в качестве исходных веществ использованы ПФС, фенилсиланолят натрия и бисацетилацетонат дихлорид германия. Механохимическую активацию проводили в планетарной мономельнице «Pulverisette 6» при частоте 600 оборотов в минуту (10 Гц) в течение 3 минут. Соотношение массы насадки к массе полезной загрузке составляло 1,8. Соотношение Si/Ge=2:1 (синтезы 1 и 3), Si/Ge=1:1 (синтез 2), Si/Ge=3:1 (синтез 4). Показано, что при одинаковом исходном соотношении Si/Ge взаимодействие бис(ацетилацетоната) дихлорида германия и ПФС (синтез 1) приводит к получению полигерманофенилсилоксанов с более высоким выходом по германию и кремнию, чем при введении в реакцию бис(ацетилацетоната) дихлорида германия и фенилсиланолята натрия (синтез 3) из-за образования в синтезах 2-4 балластового продукта -хлорида натрия. Показано, что наряду с реакцией обмена (1) в синтезах 2-4 протекают реакции разрыва силоксановой связи (2) и (3), характерные для синтеза 1:



Состав продуктов изучен методами элементного анализа, гель-хроматографии, ИК- и ЯМР- спектроскопии.

Список литературы

1. Возможность синтеза полигермано и полиоловоорганосилоксанов в условиях механохимической активации / А. А. Капустина, Н. П. Шапкин, Е. Б. Иванова, А. А. Ляхина // Журнал общей химии. – 2005. – Т. 75, № 4. – С. 610 - 614.



VIII ISCCCE

УДК 547.216

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ n-ГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ ИММОБИЛИЗОВАННОЙ
ИОННОЙ ЖИДКОСТИ****Скрипник А.С., Патрушева О.В., Дудник А.А.***Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия**skripnik.as@students.dvfu.ru*

Реакция изомеризации n-алканов является экзотермической, поэтому проведение ее при невысоких температурах способствует увеличению выхода разветвленных углеводородов [1]. Однако, традиционные катализаторы позволяют проводить реакцию только при высоких температурах. Ионные жидкости (ИЖ), обладая сверхкислотными свойствами, могут стать их заменой. Проведение реакции изомеризации в присутствии ИЖ в чистом виде требует огромных затрат катализатора. Имобилизация ИЖ на твердый носитель позволит значительно сократить ее расход. Цель работы – исследование реакции изомеризации n-гексана в присутствии иммобилизованной ионной жидкости.

Реакция изомеризации n-гексана проводилась при температурах 40 и 60 °С в течение 4 часов при скорости перемешивания 500-600 об./мин. В качестве активного компонента катализатора использовались хлоралюминатные ИЖ, а в качестве носителя – силикагель и вермикулит. Анализ изомеризатов осуществлялся методом газожидкостной хроматографии.

Компонентный состав изомеризатов, полученных в присутствии ИЖ тетрахлорметан-хлорид алюминия (таблица 1), нанесенной на силикагель с размерами зерен 0,06-0,2 мм (образец 1) и 0,2-0,5 мм (образец 2).

Таблица 1 – Компонентный состав изомеризатов, масс. %

(ИЖ тетрахлорметан-хлорид алюминия)

Компонент	Температура 40 °С		Температура 60 °С	
	Образец		Образец	
	1	2	1	2
i-C4	1,0	0,9	0,1	0,2
i-C5	18,1	20,5	13,9	8,3
n-C5	0,2	-	0,1	0,2
i-C6	1,7	3,3	4,9	1,3
n-C6	78,4	73,6	79,6	88,9
i-C7 и n-C7	0,6	1,7	1,4	1,1

Как видно из таблицы 1, при применении в качестве иммобилизованной на силикагель ионной жидкости независимо от температуры преобладают реакции димеризации и диспропорционирования, в результате которых образуются гомологи с большей и меньшей молекулярной массой, чем у изогексанов. Повышение температуры при использовании образца 1 приводит к увеличению образования изогексанов на 3,2 масс. % и уменьшению на 2 масс. % – при использовании образца 2. Увеличение размера носителя неоднозначно влияет на протекание целевой реакции.

Компонентный состав изомеризатов, полученных в присутствии ионной жидкости триэтиламин гидрохлорид-хлорид алюминия (таблица 2), нанесенной на вермикулит в чистом виде (образец 3) и предварительно обработанной хлоридом алюминия (образец 4).

Таблица 2 – Компонентный состав изомеризатов, масс. %

(ИЖ триэтиламин гидрохлорид-хлорид алюминия)

Компонент	Температура 40 °С		Температура 60 °С	
	Образец		Образец	
	3	4	3	4
<i>i</i> -С6	1,1	5,3	1,8	24,5
<i>n</i> -С6	98,1	94,2	90,5	72,4
Метилциклопентан	0,7	0,5	7,7	1,1
Циклогексан	0,1	0,05	0,1	0,1
<i>i</i> -С7 и <i>n</i> -С7	-	-	-	2,0

Как видно из таблицы 2, при использовании в качестве катализаторов образцов 3 и 4 основной реакцией является изомеризация. При понижении температуры происходит уменьшение образования изогексанов на 0,7-19,2 масс. %. Предварительная обработка носителя хлоридом алюминия положительно влияет на целевую реакцию, увеличивая образование изогексанов на 4,2-22,7 масс. %.

Список литературы

1. Баннов, П. Г. Процессы переработки нефти / П. Г. Баннов. – Москва : ЦНИИТ-Энефтехим, 2001. – 415 с. – ISBN 5-901499-02-6.

ИЗУЧЕНИЕ ЦИТОТОКСИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

АЛКАЛОИДА 3,10-ДИБРОМФАСКАПЛИЗИН В ОТНОШЕНИИ ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТОК ГОЛОВНОГО МОЗГА

Смирнова П.А.¹, Спиринов П.В.², Широкова Е.Ю.², Жидков М.Е.¹

¹Дальневосточный Федеральный Университет (ДФУ), Владивосток, Россия

²Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, 119991, Россия, г.
Москва, ул. Вавилова, 32.

e-mail: smirnova_pa@dvfu.ru

Алкалоид морского происхождения фаскаплизин (**1**) (рисунок 1), выделенный из морской губки *Fascaplysinopsis* sp., проявляет широкий спектр биологической активности. Данное соединение обладает противогельминтной и противовирусной активностью, способствует избирательному ингибированию фермента циклинзависимой киназы 4 [1], является агонистом опиатных μ -рецепторов [2], активирует Р-гликопротеин, что указывает на перспективность использования этого соединения в качестве средства против болезни Альцгеймера [3]. Однако фаскаплизин обладает высокой токсичностью, которая ограничивает его применение в качестве лекарственного средства.

Совместно с фаскаплизином была выделена группа родственных ему соединений, которые практически не изучены. Одним из таких соединений является алкалоид 3,10-дибромфаскаплизин (**2**). Нашей группой был осуществлен его синтез, и проведены исследования цитотоксической активности [4], в результате которых данное соединение показало свою перспективность для дальнейшего изучения.

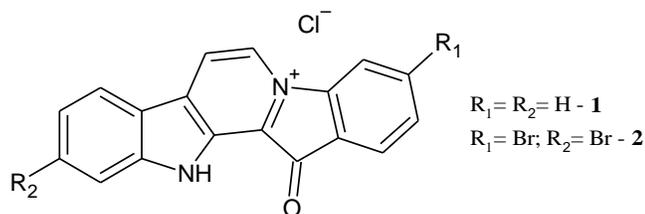
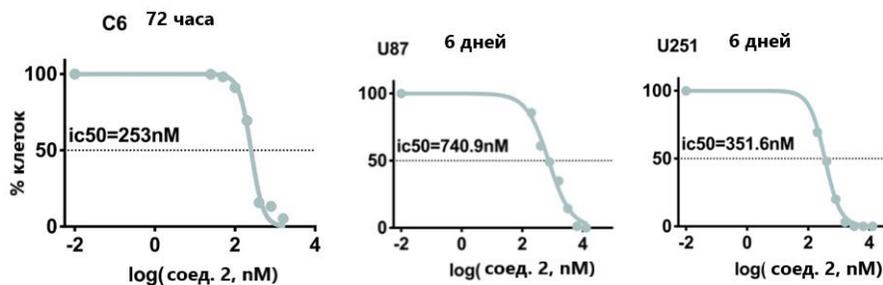


Рисунок 1 – Фаскаплизин (**1**) и 3,10-дибромфаскаплизин (**2**).

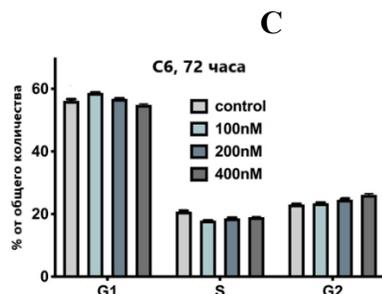
Была проведена оценка действия 3,10-дибромфаскаплизина в отношении линий опухолевых клеток головного мозга C6, U87, U251 (рисунок 2). Определяли полумаксимальные ингиби-

рующие концентрации (IC_{50}) исследуемого соединения (рисунок 2А), изучали его влияние на клеточный цикл (рисунок 2В) и на апоптоз у клеток глиомы С6 (рисунок 2С).

А



В



С

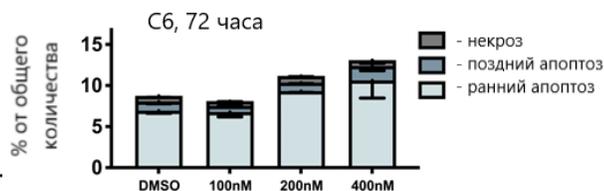


Рисунок 2 – Цитотоксичность 3,10-дибромфаскаплизина (А), его влияние на клеточный цикл (В) и индукция апоптоза у клеток глиомы С6 (С).

В результате испытаний показано: 3,10-дибромфаскаплизин подавляет рост клеточных линий крысиной глиомы С6 и мультиформных глиобластом человека U87 и U251, влияет на распределение фаз клеточного цикла и приводит к индукции апоптоза у клеток глиомы С6.

Список литературы

- Inhibition of Cyclin-Dependent Kinase 4 (Cdk4) by Fascaplysin, a Marine Natural Product / R. Soni, L. Muller, P. Furet. [and etc.]. // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* - 2000.- № 275.- P. 877-884.
- Identification of the First Marine-Derived Opioid Receptor “Balanced” Agonist with a Signaling Profile That Resembles the Endorphins / T. A. Johnson, L. Milan-Lobo, T. C Lorig-Roach. [and etc.]. // *ACS Chemical Neuroscience.* – 2016.- V. 8, № 3.- P. 473-485.
- Discovery of a marine-derived bis-indole alkaloid fascaplysin, as a new class of potent P-glycoprotein inducer and establishment of its structure-activity relationship / S. Manda, S. Sharma, A. Wani. [and etc.]. // *European Journal of Medicinal Chemistry.* - 2016.- № 107.- P. 1-11.



8. Total Syntheses and Preliminary Biological Evaluation of Brominated Fascaplysin and Reticulatine Alkaloids and Their Analogues / M.E. Zhidkov, P.A. Smirnova, O.A. Tryapkin. [and etc.]. // *Mar. Drugs*. – 2019. – V. 17, № 9. – 496.

УДК 54.05+547.1

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИТИТАНФЕНИЛСИЛОКСАНОВ

Тарабанова А.Е.¹, Либанов В.В.¹, Капустина А.А.¹, Карабцов А.А.²

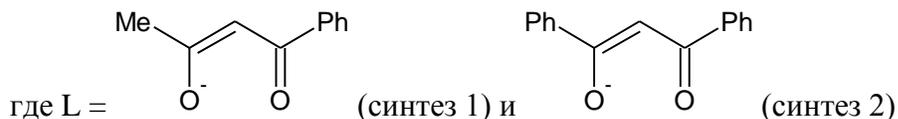
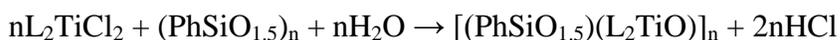
¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

²Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия

e-mail: tarabanova.ae@students.dvfu.ru

В работе изучено механохимическое взаимодействие полифенилсилсесквиоксана с дихлоро-бис-(1-фенил-1,3-бутандионатом) титана (IV) (синтез 1) и дихлоро-бис-(1,3-дифенил-1,3-пропандионатом) титана (IV) (синтез 2). Исходное соотношение Si/Ti в данных синтезах составляло 1:1. Все синтезы проводились в планетарной мономельнице «Pulverisette 6» с частотой 600 оборотов в минуту (10 Гц) и временем активации 3 минуты. Отношение массы насадки к массе полезной загрузке приблизительно равнялось 1.8. Продукты синтезов изучались методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, элементным и рентгенофазовым анализами, сканирующей электронной микроскопией.

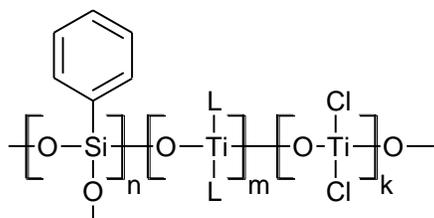
Предполагаемая схема реакции:



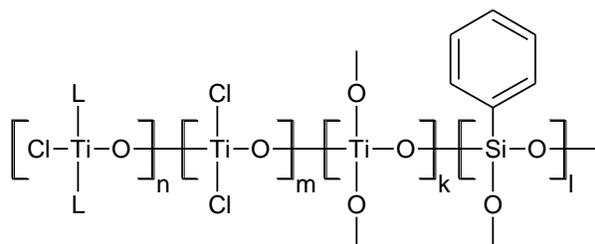
После трёх минут активации в каждом синтезе выделено по три фракции. Первые фракции представляют собой высокомолекулярные титансилоксаны жёлтого цвета с выходами 21.17% (синтез 1) и 22.77% (синтез 2). Вторые фракции по данным элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии и РФА представляют собой полимеризованные исходные комплексы титана (степень полимеризации комплексов варьируется от 4 до 12). Полимеризацию исходных комплексов титана наблюдали и авторы работы [1], изучая согидролиз диорганилдихлорсиланов

с дихлоро-бис-(ацетилацетонатом) титана. Третьи фракции представляют собой смесь исходных комплексов титана с незначительным содержанием оксида кремния.

Согласно данным рентгенофазового анализа, атом титана входит в полимерную не между силоксановыми цепями, а во внутрь цепи, разрывая силоксановые связи и образуя новые титансилоксановые связи. Кроме того, в первых фракциях всех синтезов имеются титаноксидные связи, число которых увеличивается с усложнением органического лиганда:



(фракция 1 синтеза 1);



(фракция 1 синтеза 2)

Показано, что с усложнением органического лиганда при атоме титана происходит увеличение степени полимеризации исходного комплекса и уменьшение вхождения титана в силоксановую цепь.

Список литературы

3. Андрианов, К.А. Полиорганотитаносилоксаны. I. Синтез поли-бис- (ацетилацетонат)титаноорганосилоксанов / К.А. Андрианов, Ш.В. Пичхадзе, И.В. Бочкарева // Высокмолекулярные соединения. – 1961. – Т. 3, №9. – С. 1321-1325.



VIII ISCCE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиозэкологии

УДК 577

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИФЕНОЛЫ ЛЕСПЕДЕЦЫ ДВУЦВЕТНОЙ**Тарбеева Д.В.¹, Федореев С.А.¹, Крылова Н.В.², Иунихина О.В.², Бердышев Д.В.¹**

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский
Институт биоорганической химии им.Г.Б. Елякова Дальневосточного отделения
Российской академии наук*

²*НИИ эпидемиологии и микробиологии имени Г.П. Сомова Роспотребнадзора
tarbeeva1988@mail.ru*

Леспедеца двуцветная - кустарниковое растение, принадлежащее к семейству Бобовых, широко распространенное в Восточной Азии и на Дальнем Востоке России. Леспедеца двуцветная содержит флавоноиды, изофлавоноиды и другие полифенольные соединения. Особенностью этого растения является его способность биосинтезировать пренилированные и геранилированные полифенольные соединения, имеющие фенольные гидроксильные группы и липофильные пренильные или геранильные боковые цепи в своей структуре, что, вероятно, приводит к значительной антибактериальной, противогрибковой, противоопухолевой, антиметастатической, антиоксидантной, противодиабетической и антиагрегантной активности экстрактов леспедецы двуцветной.

Шесть новых птерокарпанов (6aR,11aR) -6a,11a-дигидролеспедезол A₂ (2), (6aR,11aR)-2-изопренил-6a,11a-дигидролеспедезол A₂ (3), (6aR,11aR,3'R)-6a,11a-дигидролеспедезол A₃ (4), (6aR,11aR,3'S)-6a,11a-дигидролеспедезол A₃ (5), (6aR,11aR)-8-O-метил-6a,11a-дигидролеспедезол A₂ (6), два новых димерных флавоноида леспебиколин А (7) и леспебиколин В (8), состоящих из птерокпанового и арибензофуранового фрагментов, новый стильбеноид биколокетон (9), а также ранее известный птерокарпен леспедезол A₂ (1) были выделены из коры стеблей леспедецы двуцветной с помощью многоступенчатой колоночной хроматографии на полиамиде и силикагеле. Строение выделенных соединений определено спектроскопическими методами. Абсолютные конфигурации соединений 4 и 5 были определены сравнением их спектров кругового дихроизма, полученных экспериментально, и спектров, рассчитанных с использованием теории функционала плотности. Цитотоксичность полифенолов против трех линий раковых клеток человека, НТВ-19, Kyse-30 и НЕРG-2, и двух нормальных клеточных линий, RPE-1 и НЕК-293, тестировали методом МТТ. Все протестированные соединения обладали умеренной цитотокси-



ческой активностью *in vitro*, Соединение **3**, имеющее дополнительный изопренильный фрагмент, показало самую сильную цитотоксическую активность среди тестируемых соединений против всех клеточных линий (IC_{50} 6,0–19,1 мкМ). Кроме того, эти соединения избирательно ингибировали *in vitro* рост лекарственно-устойчивых клеток рака простаты человека. Пренилированные птерокарпаны **1–3** предотвращали развитие клеточного цикла раковых клеток человека в S-фазе. Это сопровождалось сниженной экспрессией мРНК, соответствующей нескольким циклин-зависимым киназам человека. Напротив, соединения **4-7** и **9** вызывали остановку клеточного цикла в G1-фазе без какого-либо заметного эффекта на экспрессию мРНК циклин-зависимых киназ. Интересно, что незамещенная гидроксильная группа у С-8 кольца D птерокарпанового скелета соединений **1-3**, по-видимому, важна для ингибирования экспрессии мРНК циклин-зависимых киназ.

В данной работе мы также впервые исследовали способность пренилированных полифенольных соединений леспедецы двуцветной ингибировать репликацию вируса герпеса 1-го типа (ВПГ-1) в клетках Vero. Ингибирующее действие тестируемых соединений на различных стадиях инфицирования ВПГ-1 оценивали по следующим схемам: соединения добавляли непосредственно в суспензию вируса (предварительная обработка вируса - вирулицидная активность); одновременно с инфицированием (одновременное действие) или через 1 час после заражения (лечебное действие). Среди протестированных соединений (6aR,11aR)-2-изопренил-6a,11a-дигидролеспедезол A_2 (**3**) проявил умеренную цитотоксичность в отношении клеток Vero. Этот птерокарпан обладал значительной вирулицидной активностью с самыми низкими значениями $ИК_{50}$ и самыми высокими значениями индекса селективности (2,6 мкМ и 27,9 соответственно) и проявил умеренный эффект при одновременной обработке клеток Vero соединением и вирусом (значения $ИК_{50}$ и индекса селективности составляли 5,86 мкМ и 12,4 соответственно).

Таким образом, пренилированные полифенольные соединения обладают разнообразным спектром биологической активности и являются перспективными противоопухолевыми и противовирусными агентами.

**АНТРАЦЕНСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ДИФТОРИДА БОРА: ДУАЛЬНАЯ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ОБРАЗОВАНИЕ ЭКСИМЕРОВ И МЕХАНОХРОМИЗМ**

Третьякова Г.О.^{1,2}, Федоренко Е.В.², Мирочник А.Г.², Свистунова И.В.¹

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия.

²Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия.

e-mail: tretyakova.go@dvfu.ru

В последние годы наблюдается заметный рост числа публикаций, посвященных исследованию физико-химических свойств β -дикетонатов дифторида бора и их электронного строения [1,2]. Это связано в первую очередь с уникальными люминесцентными и фотохимическими свойствами этого интересного класса соединений: интенсивной люминесценцией растворов и кристаллов во всем видимом и ближнем ИК-диапазоне, способностью к формированию эксимеров и эксиплексов [3, 4]. В данной работе проведено исследование спектрально-люминесцентных свойств и кристаллического строения антраценсодержащего β дикетонатного комплекса (**1**) и его кетоиминатных аналогов (**2** и **3**).

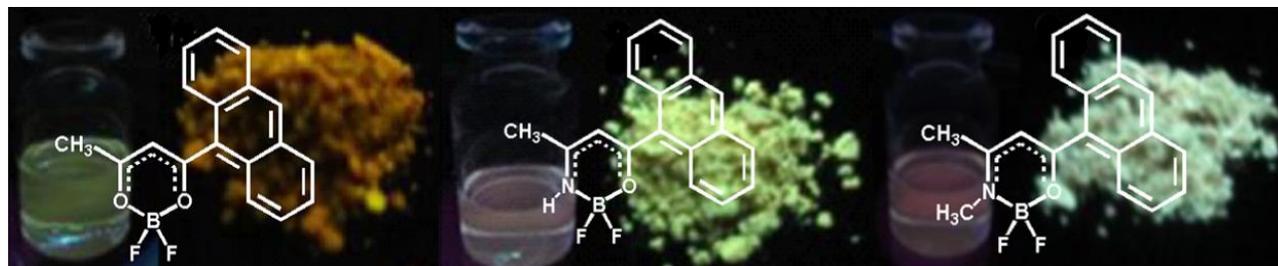


Рис. 1 Структура и люминесценция антраценсодержащих комплексов дифторида бора

Установлено, что для β -кетоимината β -кетоимината дифторида бора с метильным заместителем у атома азота (**3**), создающим стерические затруднения при образовании эксимеров, люминесценция кристаллов имеет мономерную природу. Для β -дикетоната (**1**) и β -кетоимината дифторида бора (**2**) с водородным заместителем, не создающим значительных стерических затруднений люминесценция кристаллов обусловлена люминесценцией эксимеров и агрегатов на их основе. Для соединений **1-3** наблюдается механофлуорохромизм: при растирании кристаллов **1** и **2** происходит гипсохромный сдвиг полос возбуждения и люминесценции, а в случае кристаллов **3** – батохромный. Для **1** и **2** механофлуорохромизм связан с уменьшением размера



J-агрегатов при растирании кристаллов. Для кристаллов **3**, в отличие от **1** и **2**, наблюдается мономерная люминесценция, при растирании на дефектах кристаллической решетки формируются эксимеры.

Для разбавленных растворов соединений **1-3** обнаружена дуальная люминесценция. Для растворов **1** обнаружена дуальная люминесценция: при возбуждении светом с длиной волны 425 нм максимум спектра люминесценции составляет 455 нм, а при длине волны возбуждающего света 460 нм – 530 нм. При релаксации в возбужденном состоянии молекулы **1** ($S_1 \rightarrow S_1'$) образуется ТИСТ, в разбавленных растворах **1** удается зарегистрировать коротковолновую люминесценцию из LE состояния. Меняя длину волны возбуждающего света, в случае **1** можно возбуждать люминесценцию ТИСТ или LE. Иная картина наблюдается для разбавленных растворов **2** и **3**. При возбуждении растворов светом 390 нм максимум спектра люминесценции составляет 430 нм, а при длине волны возбуждающего света 265 нм – 375 нм. При этом, интенсивность коротковолновой люминесценции практически в четыре раза выше интенсивности длинноволновой. Вероятно, облучении раствора светом с длиной волны возбуждения 265 нм происходит возбуждение только ароматического заместителя в α -положении хелатного цикла, а при возбуждении светом с длиной волны 390 нм происходит возбуждение всей сопряженной π -системы комплекса.

Список литературы

2. Luminescent organogels based on triphenylamine functionalized β -diketones and their difluoroboron complexes C. Qian / Qian C., Hong G., Liu M., et al. // Tetrahedron. – 2014. – N 70. – P. 3935-3942.
3. NIR emission in borondifluoride complexes of 2'-hydroxychalcone derivatives containing an acetone ring A. D'Aléo / D'Aléo A., Heresanu V., Giorgi M., et al. // J. Phys. Chem. C. – 2014. – V. 118. – P. 1906-1918.
4. Crystal structure of boron difluoride 1-naphthylbutanedionate-1,3 ($C_{10}H_7COCHCOCH_3BF_2$). π -Stacking interaction and luminescence / B.V. Bukvetskii, E.V. Fedorenko, A.G. Mirochnik, A.Yu. Beloliptsev // J. Struct. Chem. – 2010. – V. 51, N 3. – P. 545-551.
5. Chow, Y.L. Exciplexes of (dibenzoylmethanato)boron/benzenes: the control of exciplex electronic structure / Y.L. Chow, C.I. Johansson // J. Phys. Chem. – 1995. – V. 99, N 49. – P. 17558-17565.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЦИТОТОКСИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СЕРИИ ПРОИЗВОДНЫХ ФАСКАПЛИЗИНА В ОТНОШЕНИИ ЛЕЙКОЗА

Тряпкин О.А.¹, Жидков М.Е.¹, Кантемиров А.В.¹, Смирнова П.А.¹, Спирин П.В.²

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия,

²ИБН РАН, ул. Вавилова, д. 32, г. Москва, 119991, Россия

e-mail: triapkin_oa@dvfu.ru

Миелоидная лейкемия (МЛ) - злокачественное заболевание гемопоэтических стволовых клеток или их предшественников. За последние время был достигнут значительный прогресс, однако необходимо дальнейшее совершенствование методов лечения МЛ, включающее поиск новых перспективных лекарств.

Фаскаплизин – алкалоид, обладающий широким спектром биологической активности, включающей противоопухолевую, противогрибковую, противомикробную и ряд других [1]. Известно, что данное соединение влияет на клеточный цикл, являясь селективным ингибитором CDK4/6, а также мощными индукторами апоптоза. Это позволяет рассматривать фаскаплизин, как перспективное соединение для разработки на его основе противоопухолевых лекарств. Нами была синтезирована библиотека производных фаскаплизина (рис. 1), состоящая суммарно из восьми соединений: 7-этил и 7-фенилфаскаплизин были получены из индиго [2], остальные соединения были синтезированы по методу Zhu и соавт. [3].

Цитотоксическая активность библиотеки производных фаскаплизина была определена на двух клеточных линиях: K562 – клеточная линия хронической МЛ (ХМЛ) и MV4;11 – клеточная линия острой МЛ (ОМЛ). Через 48 и 72 часа воздействия. показано, что IC₅₀ всех соединений находится в наномолярном диапазоне, 3-бромфаскаплизин (СМ1) обладает наименьшим значением IC₅₀ как для клеток ОМЛ, так и для клеток ХМЛ при экспозиции в течение 72 ч.

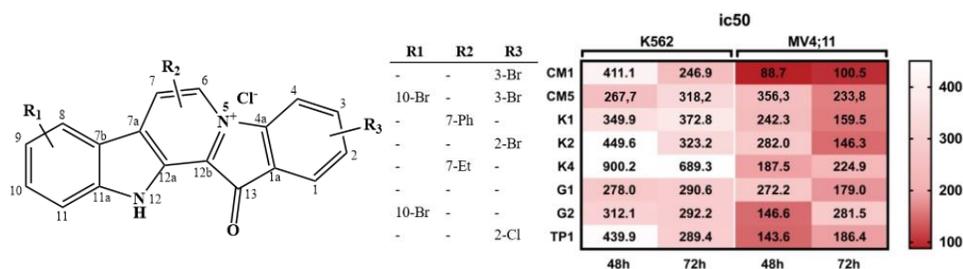


Рисунок 1

На клеточной линии K562 было изучено влияние производных фаскаплизина на распределение фаз клеточного цикла (рис. 2). Показано, что фаскаплизин (G1) вызывает значительное увеличение количества клеток в S-фазе и уменьшение их числа в G1-фазе. Такой же эффект наблюдался для 2-хлорфаскаплизина (TP1), но отсутствовал в 2-бромфаскаплизине (K2).

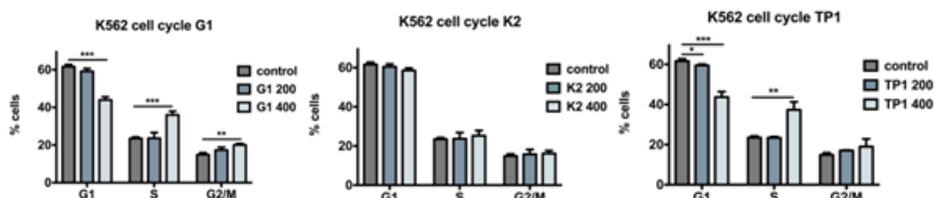


Рисунок 2

Было исследовано влияние производных фаскаплизина на индукцию апоптоза (рис. 3). Показано, что фаскаплизин и его производные индуцируют уровень апоптоза, сравнимый с известным ингибитором CDK4/6 палбоацклибом (PALB). При этом 3,10-дибромфаскаплизин (CM5) увеличивает общий уровень апоптоза и некроза в клетках K562 более чем в восемь раз.

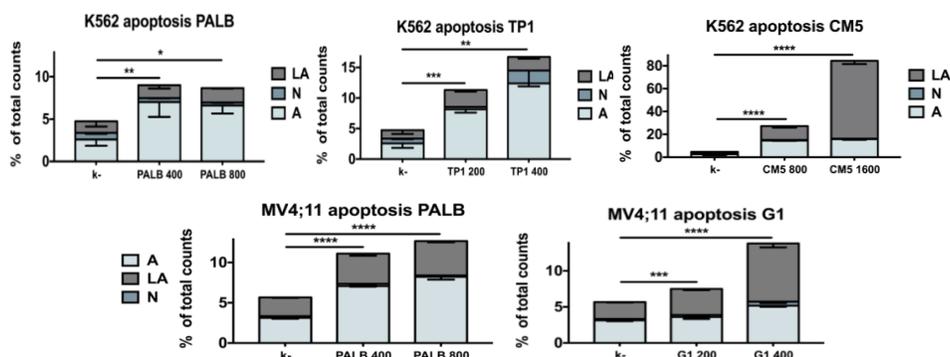


Рисунок 3

Таким образом, было показано, что благодаря высоким показателям цитотоксичности и апоптоза, а также разноплановому влиянию на клеточный цикл фаскаплизин и его производные перспективны для дальнейших исследований по созданию новых препаратов для комбинированной терапии в борьбе с лекарственно устойчивой миелоидной лейкемией.

Список литературы

1. Chemistry and Biology of Fascaplysin, a Potent Marine-Derived CDK-4 Inhibitor / B. Bharate S.B., Manda S., Mupparapu N. [и др.] // Mini-Reviews Med. Chem. – 2012. – Vol. 12, № 7. – P. 650–664.

2. Syntheses of the marine alkaloids 6-oxofascaplysin, fascaplysin and their derivatives /

Zhidkov M.E., Kantemirov A.V., Koisevnikov A.V. [и др.] // Tetrahedron Lett. – 2018. – Vol. 59, № 8. – P. 708–711.

3. A cascade coupling strategy for one-pot total synthesis of β -carboline and isoquinoline-

containing natural products and derivatives / Zhu Y.P., Liu M.-C., Cai Q. [и др.] // Chem. - A Eur. J. – 2013. – Vol. 19, № 31. – P. 10132–10137.

УДК 547.1'128

**СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ SH-ТЕРМИНИРОВАННЫХ СИЛОКСАНОВЫХ И
КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ В КАЧЕСТВЕ СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ ПРИ
УФ-ОТВЕРЖДЕНИИ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ**

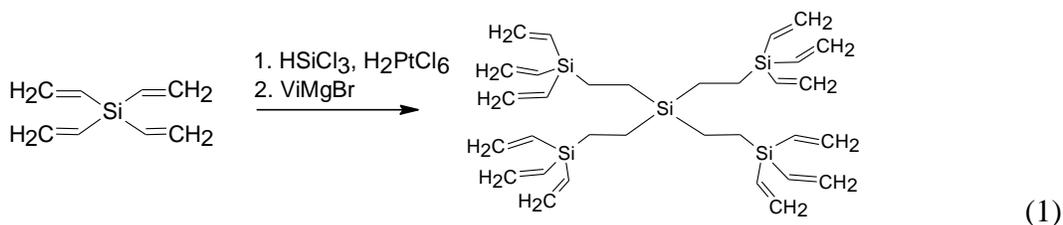
Тутов М.В., Шаршина Е.А., Баланов М.И.

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия,

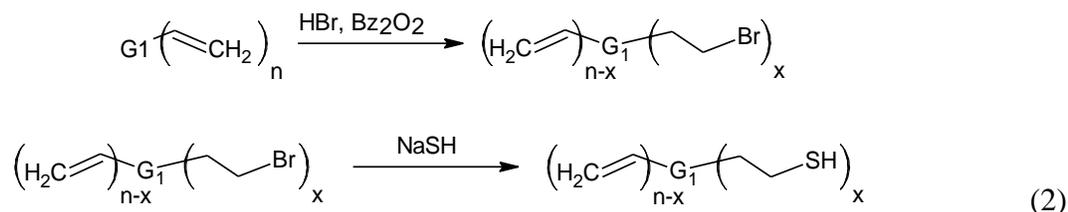
e-mail: tutov.mv@dvfu.ru

Ввиду широкого распространения и активного применения методов 3D-печати, остро стоит вопрос о создании новых материалов, подходящих для использования в данных технологиях. Большое внимание уделяется разработке фотополимеров для УФ-отверждаемой 3D-печати, в особенности на основе кремнийорганических полимеров. В данной работе нами была исследована возможность применения полифункциональных кремнийорганических соединений дендримерной природы в качестве сшивающих добавок при УФ-отверждении полидиметилсилоксановых полимеров.

В качестве исходных соединений использовались тетравинилсилан, дивинилдиметилсилан и октавинилсилсесквиоксан. Винил-функционализированные дендримеры были получены путем последовательного проведения реакции гидросилилирования и реакции Гриньяра (схема 1, на примере тетравинилсилана).



Модификация полученных винил-функционализованных дендримеров тиольными группами проводилась в две стадии: 1 – гидробромирование против правила Марковникова по радикальному механизму, 2- замещение брома на тиольную группу по реакции обмена с гидросульфидом натрия (схема 2). Использованный нами способ хорошо подходит для частичного введения тиольных групп.



В ходе проведения исследований разработаны методики и получена серия частично SH-терминированных дендримеров 1 поколения с различной степенью функционализации на основе дивинилдиметилсилана, тетравинилсилана и октавинилсилсесквиоксана. Исследована растворимость полученных соединений в полидиметилсилоксановом полимере. Показано, что растворимость зависит от степени функционализации дендримеров, а степень растворения достаточна для использования их в качестве эффективных сшивающих агентов в винил-терминированных полидиметилсилоксановых полимерах. Разработаны полимерные составы на основе винил-терминированного полидиметилсилоксана и частично SH-терминированных дендримеров первого поколения на основе октавинилсилсесквиоксана. Определено оптимальное соотношение компонентов и степень функционализации дендримеров, необходимые для осуществления быстрого и полного процесса полимеризации составов под действием УФ-излучения. Также была показана возможность отверждения составов при экструзии под действием УФ-излучения (рис. 1).

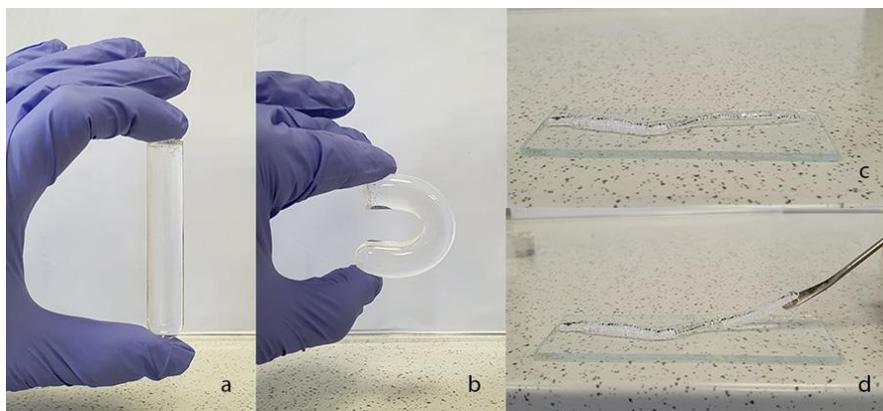


Рисунок 1. а, b - образец силикона на основе винил-терминированного полидиметилсилоксана и тиол-функционализированного дендримера (SH)₈(Vi)₈-OVS-G1 (4%), полученного полимеризацией в объеме при УФ-облучении; с, d - образец силикона на основе того же состава, полученного отверждением при экструзии под действием УФ-излучения.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента № МК-2319.2020.3

UDC 547.1'128

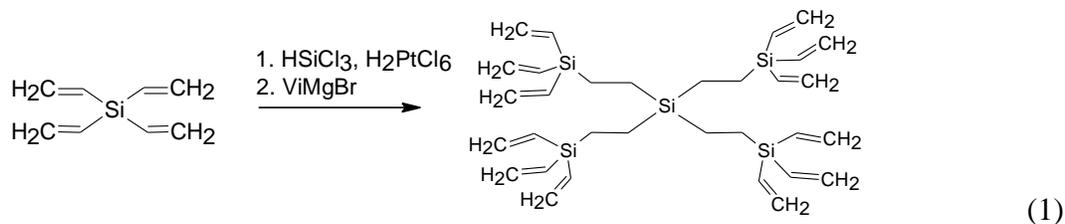
**SYNTHESIS AND APPLICATION OF SH-TERMINATED SILOXANE AND
CARBOSILANE DENDRIMERS AS CROSS-LINKING AGENTS IN UV CURING OF
POLYDIMETHYLSILOXANE POLYMERS**

Tutov M.V., Sharshina E.A., Balanov M.I.

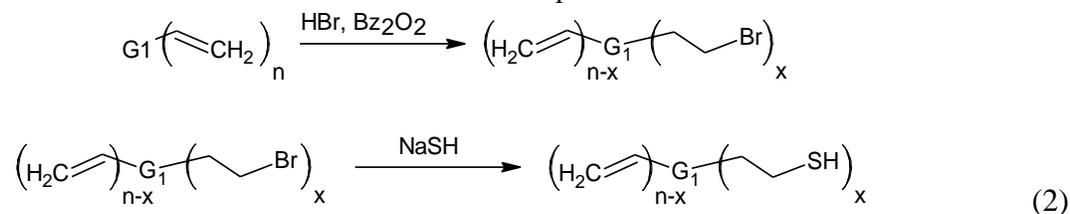
*Far Eastern Federal University, 690922, Russia, Primorsky kray, Vladivostok, Russky Island,
10 Ajax Bay, e-mail: tutov.mv@dyfu.ru*

In view of the widespread and active use of 3D printing methods, there is an acute issue of creating new materials suitable for use in these technologies. Much attention is paid to the development of photopolymers for UV-curable 3D printing, especially based on organosilicon polymers. In this work, we investigated the possibility of using polyfunctional organosilicon compounds of a dendrimeric nature as crosslinking additives for UV curing of polydimethylsiloxane polymers.

Tetravinylsilane, divinyl dimethylsilane, and octavinylsilanes were used as starting compounds. Vinyl-functionalized dendrimers were obtained by sequentially carrying out the hydrosilylation reaction and the Grignard reaction (Scheme 1, for example, tetravinylsilane).



The modification of the obtained vinyl-functionalized dendrimers with thiol groups was carried out in two stages: 1 - hydrobromination against Markovnikov's rule by a radical mechanism, 2- substitution of bromine for a thiol group by an exchange reaction with sodium hydrosulfide (Scheme 2). The method used by us is well suited for the partial introduction of thiol groups.



In the course of the research, methods were developed and a series of partially SH-terminated dendrimers of the 1st generation with various degrees of functionalization based on divinyl dimethylsilane, tetravinylsilane, and octavinylsilsesquioxane were obtained. The solubility of the obtained compounds in a polydimethylsiloxane polymer has been studied. It was shown that the solubility depends on the degree of functionalization of dendrimers, and the degree of dissolution is sufficient for their use as effective crosslinking agents in vinyl-terminated polydimethylsiloxane polymers. Polymer compositions based on vinyl-terminated polydimethylsiloxane and partially SH-terminated dendrimers of the first generation based on octavinylsilsesquioxane have been developed. The optimal ratio of the components and the degree of functionalization of dendrimers, necessary for the implementation of a fast and complete process of polymerization of the compositions under the influence of UV radiation, have been determined. The possibility of curing the compositions during extrusion under the influence of UV radiation was also shown (Fig. 1).

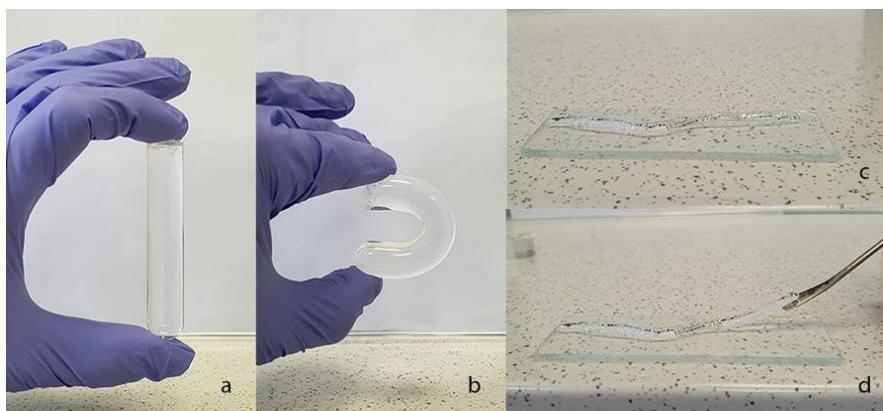


Figure 1. a, b - silicone sample based on vinyl-terminated polydimethylsiloxane and thiol-functionalized dendrimer $(\text{SH})_8(\text{Vi})_8\text{-OVS-G1}$ (4%), obtained by polymerization under UV irradiation in a test tube; c, d - silicone sample based on the same composition obtained by curing by extrusion under the influence of UV radiation.

This work was supported by the President's grant No. MK-2319.2020.3



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ СТРУКТУРНО УПОРЯДОЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ

Н. П. Шапкин¹, Е. К. Папынов^{1,2}, А. Е. Панасенко², И. Г. Хальченко¹, А. А. Дроздов³, Н. В. Маслова¹

¹Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

³Национальный научный центр морской биологии им. А.В. Жирмунского ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
e-mail: npshapkin@gmail.com

Исследования биомимитических твердотельных систем, которыми являются биоминералы раковин моллюсков, морских ежей, губок привело к развитию нанобиотехнологий. [1,2]. Было показано, что природные биоминералы являются органонеорганическими нанокompозитами [3,4]. Будущее биомимитических систем для развития нано- и нанобиотехнологий в значительной степени зависит от успеха в исследовании структуры биомимитиков, в частности, одними из которых являются иглокожие. Иглокожие имеют хорошо развитый кальцийсодержащий скелет, общей чертой таких скелетов являются кристаллы кальция, погруженные в дерму [5,6].

В данной работе были получены композиты с использованием полиорганилсилоксанов и скелета морского ежа (*Strongylocentrotus intermedius*) в качестве структурирующего темплата. Взаимодействие компонентов протекало при нагревании как реакция карбоната кальция с поливинилсилоксаном (ПВС), полифенилсилоксаном (ПФС) и полиэтилсилоксаном (ПЭС). Реакция проходила с выделением оксида углерода и образованием силиката кальция при соотношении скелета ежа и ПВС–1:1, скелета ежа и ПФС–1:0.1, скелета ежа и ПЭС–1:0.1. При прогреве композитов в течение часа при 800 °С были получены композитные керамики.

Показано, что в жестких условиях при взаимодействии скелета ежа с ПВС образуется силикат кальция во всем объеме скелета, в то время как при использовании ПФС или ПЭС реакция протекает в мягких условиях по внутреннему объему скелета ежа. При прокаливании композита с ПВС получается плотная керамика, а в случае реакции скелета ежа с ПФС или ПЭС получается структурированная керамика по составу близкая к силикату кальция. При получении композитов на последней стадии проводили их обработку разбавленной соляной кислотой, после частичного удаления кальциевого скелета ежа образуется инвертированная внутренняя структура ежа из ПФС или ПЭС. Все композиты были исследованы с помощью РЭМ и ЭДХ поверхности (рис. 1).

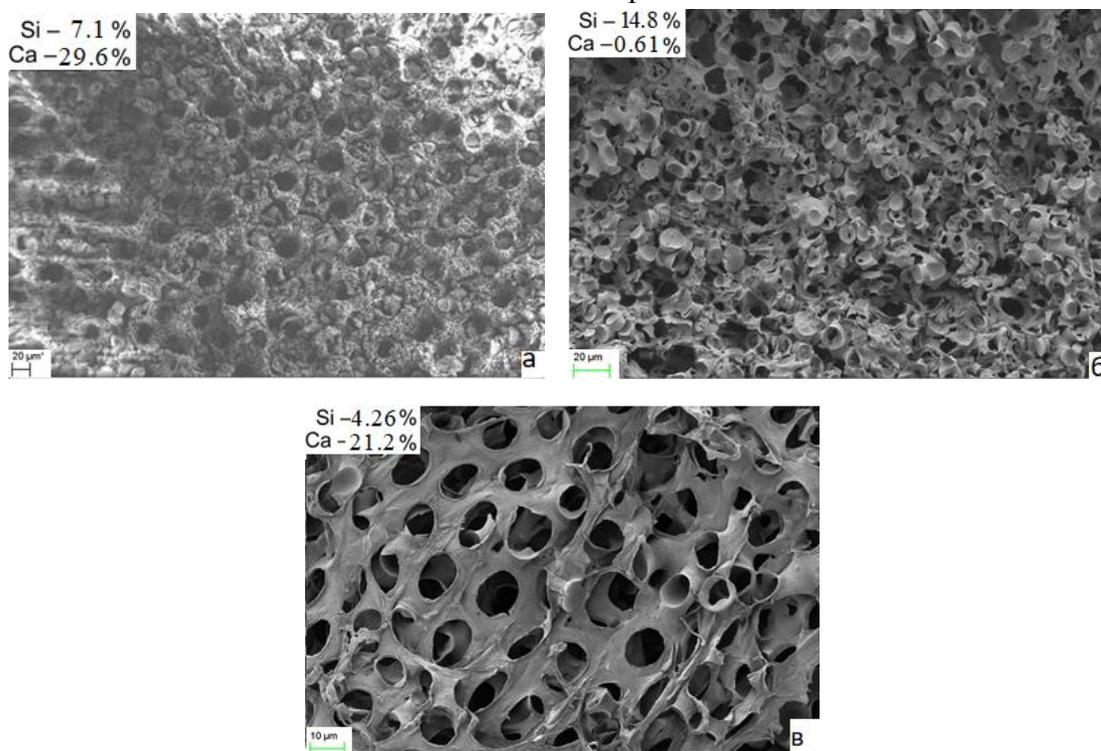


Рис. 1 Данные РЭМ поверхности композитов, полученных при взаимодействии скелета морского ежа с поливинилсилоксаном (а), полифенилсилоксаном (б) и полиэтилсилоксаном (в).

Список литературы

1. Coradin, T. Biogenic Silica Patterning: Simple Chemistry or Subtle Biology? / T. Coradin, P. J. Lopez // *ChemBioChem*. – 2003. – V. 3. – P. 1-9.
2. Sanchez, C. Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems / C. Sanchez, H. Abbibart, M. Madeleine Giraud Guille // *Nature Materials*. – 2005. – V. 4. – P. 277-288.
3. Prockop, D. J. The collagen fibril: the almost crystalline structure / D. J. Prockop, A. Fertala // *Journal of structural biology*. – 1998. – V. 122. – P. 111-118.
4. Calcite Reinforced Silica–Silica Joints in the Biocomposite Skeleton of Deep-Sea Glass Sponges / Ehrlich H., Brunner E., Simon P. et al // *Advanced Functional Materials*. – 2011. – V. 21. – P. 3473-3481.
5. Ebert, T.A. A new theory to explain the origin of growth lines in sea urchin spines / T. A. Ebert // *Marine Ecology – Progress Series*. – 1986. – V. 34. – P.197-199.
6. Su, X. The structure of sea urchin spines, large biogenic single crystals of calcite / X. Su, S. Kamat, A. H. Heuer // *Journal of Materials Science*. – 2000. – V. 35. – P. 5545-5551.

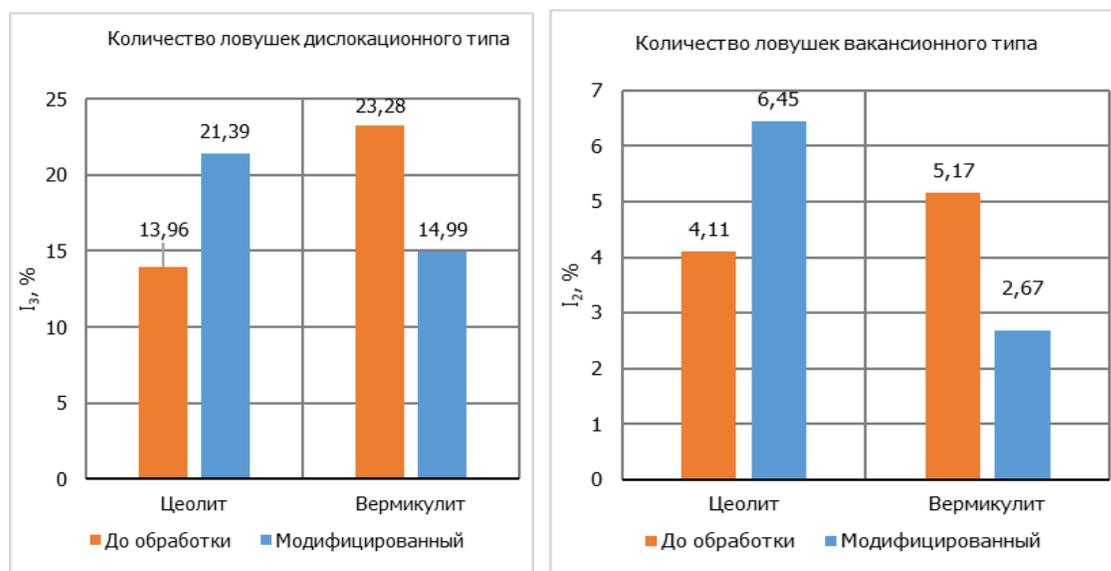
**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К МОДЕЛЬНЫМ
РАСТВОРАМ РАДИОНУКЛИДОВ**

Самусь М.А., Красицкая С.Г., Тананаев И.Г., Маслова Н.В.

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

e-mail: samusj_ma@dvfu.ru

Важнейшим направлением развития современной фундаментально-ориентированной радиохимии является разработка и практическое внедрение технологий переработки и утилизации радиоактивных отходов. Сорбция применима по многим областям промышленности, в том числе и в ядерной промышленности. В литературе описано много перспективных методов очистки радионуклидов в том числе с применением алюмосиликатных сорбентов таких как цеолиты и вермикулиты. Поэтому изучение сорбционных характеристик, а также способов модификации алюмосиликатов является необходимой и актуальной задачей.



а)

б)

Рис. 1 Изменение интенсивности, соответствующей аннигиляции позитронов, локализованных в дефектах дислокационного и вакансионного типа алюмосиликатов до и после обработки ПFeFC



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

Вермикулиты Кокшаровского месторождения и цеолиты Ковдоровского месторождения модифицировали полиферрофенилсилоксанами по ранее описанным методикам. Полученные образцы были охарактеризованы с помощью позитронно-аннигиляционной спектроскопии (Рисунок 1), снимков растровой электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии.

Исследование образцов методом позитронно-аннигиляционной спектроскопии показало, что количество ловушек вакансионного типа (рис.1 б) увеличено в образце цеолита за счёт естественных дефектов упаковки макромолекул полимеров; в то время как в образце вермикулита они были уменьшены, за счёт сужения и закупорки пространства между слоями. Количество ловушек дислокационного типа (рис.1 а) увеличено в образцах цеолита и вермикулита, поскольку полимер также привносит свои естественные дефекты упаковки, однако влияние формы пор значительно ниже вклада полимера в количество дефектов упаковки



Технологии дизайна и создания передовых материалов

Technologies for Design and Creation of Advanced Materials

УДК 546.05

АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ТИТАНАТА ЛИТИЯ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Ван В., Чеканников А.А., Семененко Д.А.

¹ МГУ-ППИ, Шэньчжэнь, Китай

e-mail: wangwr@smbu.edu.cn

Сегодня литий-ионные аккумуляторы являются наиболее передовой технологией хранения энергии благодаря высоким удельным характеристикам и экологической безопасности. В качестве материала отрицательного электрода в современных батареях используются материалы на основе графита. Несмотря на успех на рынке портативной электроники, современные коммерческие батареи с графитовыми анодами все еще не выдерживают высоких зарядных и разрядных токов. Более того, образование твердой пассивирующей пленки на поверхности графита является необратимым процессом и требует расхода лития.

Шпинель титаната лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) в качестве материала отрицательного электрода аккумулятора имеет хорошую теоретическую емкость (175 мАч / г), стабильное напряжение заряда и разряда, длительный срок службы, высокую безопасность и другие отличные характеристики. Сегодня батареи на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) способны полностью зарядиться и разрядиться менее чем за 6 минут, при этом ресурс составляет более 20 000 циклов зарядки и разрядки, а срок службы составляет более 15 лет.

$\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ (сокращенно TNO), входящий в состав материалов из оксида титана и ниобия, обладает высокой теоретической емкостью 396 мАч / г, которая выше, чем у графита. Более того, $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ состоит из моноклинных сдвиговых кристаллических структур, что приводит к более высокой степени открытости, чем структура шпинели (LTO), что приводит к более высокому коэффициенту диффузии Li^+ , чем LTO.

Цель данной работы – увеличение ресурса, безопасности и скорости работы литий-ионного аккумулятора за счет применения нано-дисперсных материалов на основе оксидов Ti.

Экспериментальная работа включает приготовление наноматериалов LTO и TNO твердофазным методом, гидротермальным методом и золь-гель методом, анализ структуры полученных образцов с помощью метода рентгенофазового анализа и электронной микроскопии, а также изготовление ячеек, которые были протестированы с помощью электрохимической станции (CHI760E C19551A) в гальваностатическом режиме.

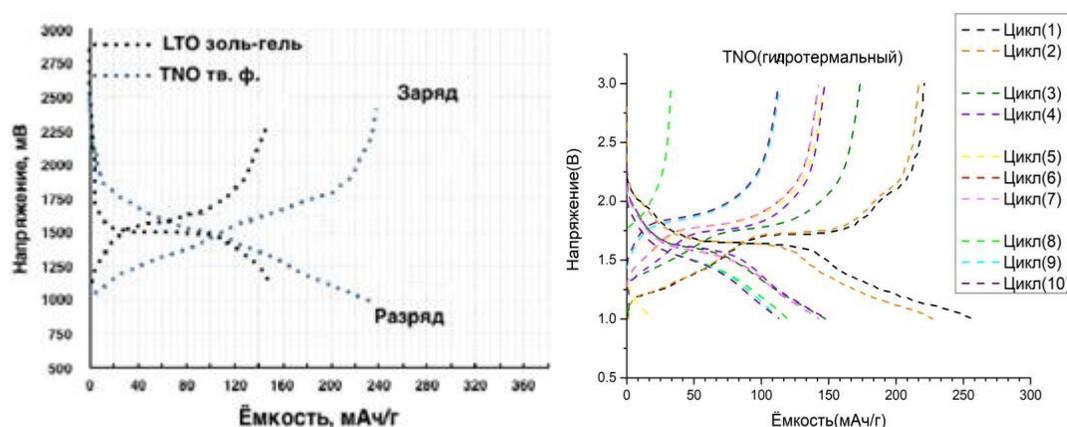


Рис. 1 Зарядно-разрядные кривые для образцов LTO (золь-гель метод) и TNO (твердофазный метод). Скорость циклирования – 1С (слева). Зарядно-разрядные кривые для образца TNO (гидротермальный метод) на разных токах циклирования. Цикл 1-2 – C/10, цикл 3-4 – C/2, цикл 5-7 - 1С, цикл 8-10 – 2С (справа).

Для образцов TNO синтезированного методом твердофазной реакции и LTO синтезированного методом золь-гель, ёмкость соответствует значению 230 и 145 мАч/г (Рис. 1). Для образца материала TNO, синтезированного гидротермальным методом ёмкость соответствует значению 221 мАч/г (C/10), 152.75 мАч/г (C/2), 143 мАч/г (1С), 114 мАч/г (2С) (Рис. 1).



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

TOWARDS OBTAINING ϵ -Fe₂O₃ NANOCERAMICS

Karpov M.A.^{1,2}, Gorbachev E.A.², Trusov L.A.^{1,2}, Alyabyeva L.N.¹, Gorshunov B.P.¹

¹ *Laboratory of Terahertz Spectroscopy, Center for Photonics and 2D Materials, Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia*

² *Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia.*

e-mail: maksim.carpow2010@yandex.ru

Class of hard magnetic ferrites is not numerous, but it attracts much interest for industrial applications due to their broad availability, appropriate magnetic properties, and low cost. Epsilon iron oxide (ϵ -Fe₂O₃) is only rare-earth-free nanosized material possessing a giant coercivity (i.e. > 20 kOe) at room temperature, which makes it gripping for durable magnetic recording media and hard magnetic tips for magnetic force microscopy. Furthermore, due to its natural ferromagnetic resonance absorption in sub-terahertz (100 – 222 GHz) range and room temperature multiferroic properties ϵ -Fe₂O₃ is of great interest for high-frequency and spintronics applications. As a pure material epsilon iron oxide can be obtained only in a kind of nanoparticles stabilized within silica matrix and thin films stabilized by a substrate. However, most of applications require a monolithic bulk material such as ceramics. A ceramics fabrication process includes a heat treatment to sinter the initial powder, which usually leads to particle growth due to the Ostwald ripening. Because of metastable thermodynamic nature of ϵ -Fe₂O₃ with an increase of its particle size the ϵ -phase easily transforms to more stable hematite α -Fe₂O₃. As a result, there is a challenge to obtain ceramics based on pure ϵ -Fe₂O₃.

In this study, for the first time we demonstrate a new way to control natural ferromagnetic resonance frequency and linewidth of ϵ -Fe₂O₃ samples by tuning their particle size. Samples were obtained via an economical surfactant - and alkaline-free sol-gel method using a rapid hydrolysis of TEOS in an aqueous alcohol solution of iron (III) nitrate. Obtained nanopowders of pure ϵ -Fe₂O₃ phase were pressed in tablets and sintered at 500-1000°C for 30 min. At 800°C and higher sintering temperatures, α -Fe₂O₃ emerges. The nanoceramics sintered at 700 °C reveals the coercivity of 20 kOe and the natural ferromagnetic resonance frequency of 176 GHz at a specific density of 60%, which corresponds to pure ϵ -Fe₂O₃ phase. Since the developed synthetic technique is fast and effective, it is advantageous for industrial applications to produce materials for high-density magnetic recording and as well as for terahertz technologies.

Support by RSF Grant 21-79-10184 is acknowledged.



УДК 620.193.75+620.178.16

ЗАЩИТНЫЕ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ

**Белов Е.А.¹, Надарана К.В.^{1,2}, Имшинецкий И.М.¹, Машгальер Д.В.^{1,2}, Пяткова М.А.^{1,2},
Плешкова А.И.^{1,2}, Синябрюхов С.Л.¹, Гнеденков С.В.¹**

¹ *Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия*

² *Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*
e-mail belov_eal@mail.ru

Существующие на данный момент методы защиты магниевых сплавов [1] сосредоточены в основном на создании прочного изолирующего покрытия на поверхности металла для предотвращения его контакта с окружающей средой [1, 2]. Одним из перспективных направлений в этой области является формирование покрытий методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), но из-за высокой пористости покрытия ПЭО-слой не обеспечивает высокой защиты подложки в условиях долговременного воздействия агрессивной среды. Для увеличения защитных свойств покрытия в его структуру внедряют полимерный материал, который изолирует поры и предотвращает проникновение коррозионной среды к металлической подложке. Одним из наиболее часто используемых инертных полимерных наполнителей в полученных композиционных покрытиях является ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ). Сформированные с его использованием композиционные слои обладают высокими защитными свойствами. Для формирования защитных покрытий в отделе электрохимических систем и процессов модификации поверхности Института химии Дальневосточного отделения РАН были разработаны несколько методов внедрения УПТФЭ в ПЭО-слой: погружение в суспензию, электрофоретическое осаждение, распыление фторполимерного материала.

Трибоэлектрический метод нанесения УПТФЭ представляет собой механическое нанесение фторполимерного материала на поверхность с дальнейшим внедрением его в поры. Данный метод формирует наиболее плотные композиционные слои, существенно повышающие защитные свойства покрытия по сравнению с исходным ПЭО-покрытием. Единственным недостатком данного метода является сложность работы с изделиями с комплексной геометрией.



Метод погружения является более технологичным способом нанесения фторполимерного материала [1]. Он позволяет работать с изделиями сложной геометрии, так как жидкая фаза суспензии дает возможность частицам фторполимера проникать даже в самые труднодоступные места. Но данный метод имеет свои недостатки, так как для формирования защитных покрытий на крупногабаритных изделиях требуются большие объемы суспензии, которые необходимо постоянно перемешивать.

Электрофоретическое осаждение является одним из наиболее сложных и надежных в техническом плане методов нанесения фторполимера [1]. Данный процесс происходит в водной суспензии с разбавленным электролитом, при котором частицы УПТФЭ осаждаются в порах и на поверхности изделия под действием электрического тока. Благодаря этому полимер внедряется в поры ПЭО-слоя, формируется надежное и прочное композиционное покрытие. Минусом данного метода является необходимость в больших постоянно поддерживаемых объемах суспензии, а также необходимость высокой квалификации работников, занимающихся процессом нанесения фторполимера.

Последний из описываемых методов является распыление УПТФЭ [2]. Этот метод позволяет под действием потока газа наносить фторполимерный материал на поверхность изделия, а также позволяет УПТФЭ проникать в поры ПЭО-слоя под действием кинетической энергии. Это позволяет сильно уменьшить требуемые объемы. Недостатком данного метода является необходимость мощной вытяжной системы, либо постоянного использования личного защитного оборудования для предотвращения попадания фторполимера.

Суммируя вышесказанное, можно сделать вывод, что все представленные методы позволяют успешно формировать коррозионностойкие покрытия на магнии и его сплавах, а конкретное применение каждого метода зависит от специфики конкретного производства и требуемых эксплуатационных свойств изделия.

Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00280).

Список литературы

1. Гнеденков С.В. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим оксидированием / С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, В.И. Сергиенко // Федеральное государственное унитарное предприятие "Издательство Дальнаука" (Владивосток) – 2013. – 460 с.



VIII ISCEE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

2. Композиционные покрытия, формируемые сочетанием плазменного электролитического оксидирования и распыления фторполимера: состав, морфология и электрохимические свойства / Надараиа К.В., Машталяр Д.В., Имшинецкий И.М., и др. // Вестник ДВО РАН.

УДК 544.653.1

**ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОБАЛЬТ- И
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ТИТАНЕ: СОСТАВ,
МОРФОЛОГИЯ, ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

**Будникова Ю.Б.^{1,2}, Васильева М.С.^{1,2}, Лукиянчук И.В.², Ткаченко И.А.², Адигамова М.В.²,
Ткачев В.В.¹**

¹*Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия*

²*Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия*

e-mail: budnikova.iub@mail.ru

Покрyтия на основе оксидных соединений переходных металлов, нанесенные на металлические основания, находят широкое применение в качестве катализаторов, фотокатализаторов, электромагнитных материалов. Одним из наиболее технологически простых методов получения оксидных покрытий заданного состава с высокой адгезией к поверхности металлов является метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). Суть метода заключается в электрохимическом формировании оксидных покрытий на вентильных металлах при условии действия на границе раздела металл/электролит искровых и микродуговых разрядов [1].

В настоящей работе методом ПЭО были получены железо и/или-кобальт содержащие оксидные покрытия и исследованы их состав, морфология поверхности, оптоэлектронные и магнитные свойства. ПЭО-обработку титановых образцов (BT1-0) размером 20 × 20 мм осуществляли в гальваностатическом режиме при эффективной плотности тока $i = 0,1 \text{ А/см}^2$ в течение 10 мин. Электролиты для ПЭО содержали 0,05 М Na_3PO_4 и 0,05 М $\text{Na}_2\text{H}_2\gamma$ (ЭДТА), где γ - $[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_2\text{COO})_4]^{4-}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и / или FeC_2O_4 . Мольное соотношение $\text{C}(\text{Fe})/\text{C}(\text{Co})$ в электролитах было равным 1:0; 1:3; 1:1; 3:1 и 0:1. Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 ADVANCE в CuK_α -излучении по стандартной методике. Морфологию поверхности и элементный состав покрытий изучали на раствором электронном микроскопе Carl Zeiss Ultra+, оснащенном приставкой для энергодисперси-

онного анализа Oxford Instruments. Оптоэлектронные свойства изучали на спектрофотометре СФ-56 с приставкой диффузного отражения ПДО-45. Магнитные свойства образцов исследовали на SQUID магнитометре (MPMS XL).

Согласно данным РФА, все сформированные покрытия содержат оксид титана в модификациях рутил и анатаз. Кроме того, на дифрактограммах железо-содержащих покрытий присутствует широкая полоса с максимальной интенсивностью при $2\theta = 22^\circ$, которая свидетельствует о присутствии аморфных фаз, в том числе оксидов железа. Элементный анализ показал, что атомное соотношение Fe/Co в покрытиях соответствует их мольному соотношению в электролитах.

Результаты определения ширины запрещенной зоны E_g для непрямого разрешенного перехода, рассчитанной по методу Тауца [2], и результаты магнитных исследований приведены в таблице. Видно, что значения E_g у всех образцов ниже известного для диоксида титана ~ 3 эВ. Значения E_g образцов Fe/Co=1:0 и 3:1 равные 2,35 эВ соответствуют значениям для Fe_3O_4 [3].

Таблица. Значения E_g и коэрцитивной силы H_c полученных образцов.

C(Fe)/C(Co)	E_g , эВ	H_c , Э	
		300К	4К
0:1	2,34	328	129
1:3	2,34	253	70
1:1	2,75	408	80
3:1	2,83	379	71
1:0	2,87	223	91

Согласно результатам исследования магнитных свойств образцов при комнатной температуре максимальное значение H_c наблюдается у покрытия с мольным соотношением C(Fe)/C(Co)=1:1. Для всех покрытий необычным результатом является уменьшение коэрцитивной силы с понижением температуры, что можно объяснить реализацией в образцах как ферри-магнитного, так и антиферромагнитного упорядочения.

Работа выполнена в рамках Государственного заказа Института химии ДВО РАН (проект № 0205-2021-0003).



Список литературы

1. Руднев, В.С. Многофазные анодные слои и перспективы их применения/ В.С. Руднев // Защита металлов. – 2008. – Т. 44, №3. – С. 283 – 292.
2. Pascual, J. Fine Structure in the Intrinsic Absorption Edge of TiO_2 / J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu//Physical Review B. –1978. – Vol. 18, N 10. – P. 5605-5614.
3. UV-Accelerated Photocatalytic Degradation of Pesticide over Magnetite and Cobalt Ferrite Decorated Graphene Oxide Composite A. Tabasum/ Alghuthaymi, M., Qazi, U.Y., Shahid, I.;M.[et al.]. // Plants. – 2021. – Vol. 10, N 6.

УДК 544.6.018.464+544.653.1+544.653.23

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БОРСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ

Сучков С.Н.^{1,2}, Герасименко М.С.², Надараина К.В.^{1,2}, Имшинецкий И.М.¹,
Машталяр Д.В.^{1,2}, Устинов А.Ю.¹, Синебрюхов С.Л.¹, Гнеденков С.В.¹

¹ *Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Владивосток, Россия*

² *Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
e-mail: snsuchkov@yandex.ru*

Борсодержащие материалы в настоящее время находят широкое применение в промышленности, медицине и химической технологии [1]. Наличие бора или его соединений в составе различных материалов позволяет увеличивать их функционал и использовать в ранее несвойственных областях. Так в работе [2] показано, что наличие бора в составе мезопористых биоактивных стекол способствует значительному улучшению пролиферации и экспрессии генов остеобластов, а в работе [3] наличие бора в составе поверхности титанового имплантата увеличивает бактерицидные свойства, что делает возможным их использование в области биомедицины. Также борсодержащие материалы могут применяться в области ядерных технологий для обеспечения радиационной защиты, поскольку бор имеет высокое сечение захвата тепловых нейтронов [4]. Таким образом, способы синтеза борсодержащих материалов являются перспективной научной задачей в настоящее время.



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

В свою очередь, разработанные научные подходы в области электрохимического синтеза покрытий методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) позволяют формировать поверхностные слои заданного состава и структуры. В том числе возможно внедрение в ПЭО-покрытия различных частиц, в частности, бора. Для формирования таких покрытий актуальным является использование магниевых сплавов, которые имеют широкий потенциал применения как в качестве функционального материала в промышленности, так и в качестве биоактивного материала для имплантатов.

В данной работе представлены результаты исследований по созданию стабильной электролитической системы на основе силикатно-фторидного электролита с добавлением 5 г/л частиц бора кристаллического и формированию в ней ПЭО-покрытий. Анализ данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) установил, что в формируемых покрытиях содержание бора составляет порядка 1,5 ат. %, что подтверждает успешное внедрение бора в состав поверхностных слоёв.

Таблица 1. Содержание элементов в покрытиях, определённое методом РФЭС.

O (1s)	Si (2p)	Mg (2p)	B (1s)	F (1s)	Na (1s)	Cl	C (1s)
Содержание, ат. %							
50,7	20,2	9,1	1,5	6,0	9,7	0,1	2,7

Таким образом, в результате проведённых исследований были сформированы борсодержащие ПЭО-покрытия на магниевом сплаве, которые потенциально имеют возможность применения во многих областях науки и техники, а также в медицине.

Создание борсодержащей электролитической системы, а также формирование ПЭО-покрытий выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00280); исследование состава ПЭО-покрытий методом РФЭС выполнено в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0205-2021-0003.

Список литературы

1. Soriano-Ursúa M. A., Das B. C., Trujillo-Ferrara J. G. Boron-containing compounds: chemico-biological properties and expanding medicinal potential in prevention, diagnosis and therapy //Expert Opinion on Therapeutic Patents. – 2014. – Т. 24. – №. 5. – С. 485-500.



2. Nielsen F. H. The saga of boron in food: from a banished food preservative to a beneficial nutrient for humans //Curr Top Plant Biochem Physiol. – 1991. – Т. 10. – С. 274-286.
3. Sopchenski L. et al. Bioactive and antibacterial boron doped TiO₂ coating obtained by PEO //Applied Surface Science. – 2018. – Т. 458. – С. 49-58.
4. Zayed A. M. et al. Physical, mechanical, and radiation attenuation properties of serpentine concrete containing boric acid //Construction and Building Materials. – 2021. – Т. 272. – С. 121641.

SINGLE-DOMAIN PARTICLES BASED ON SUBSTITUTED M-TYPE HEXAFERRITES

Evgeny A. Gorbachev, Lev A. Trusov, Pavel E. Kazin

Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

e-mail: evgeny@inorg.chem.msu.ru

M-type hexaferrites ($M^{2+}Fe_{12}O_{19}$, $M^{2+} = Pb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}$) are well-known hard-magnetic oxide materials, which possess appropriate magnetic properties, good chemical and thermal stability, and low cost. Due to these factors, they are most producing magnetic materials by tonnage. However, since their magnetic properties are far from those of rare-earth magnets, the hexaferrites are under intensive investigations now. To achieve maximum magnetic properties, for example, the magnetic coercive force the hexaferrites must be at so-called single-domain state. A partial substitution of iron can lead to a considerable improvement of the magnetic characteristics, such as, to an increase in the saturation magnetization, the coercivity and the natural ferromagnetic resonance frequency (NFMR).

Herein, we have manifested a facile method to produce single-domain strontium hexaferrite particles doped by ions such as diamagnetic Al^{3+} , Ga^{3+} and paramagnetic Ru^{3+} , Cr^{3+} ones. The samples were obtained by an optimized citrate-nitrate approach, that can be integrated into modern ferrite technology.

The influence of each dopant on the saturation magnetization, the coercivity and crystal structure has been studied. It was shown that Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} doping leads to a considerable decrease in the saturation magnetization due to lower magnetic moment of the ions and their introduction into up-spin 12k and 2a iron sites. The exiting moment is that simultaneously with decline of the saturation magnetization the growth of the coercivity has been observed. For Al^{3+} doping record-high coercivity of 36 kOe was found for $Sr_{0.54}Ca_{0.46}Fe_{6.5}Al_{5.5}O_{19}$ compound. Doping by Cr^{3+} -ions leads to modest coercivity



growth but still 14 kOe for $\text{SrFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$ has been achieved. Introduction of Ga^{3+} ions up to $x = 4$ into the hexaferrite structure leads to a growth of coercivity up to 6.4 kOe; further increase in gallium concentration led to a decrease in the coercivity, while the saturation magnetization decreased with x during an increase of doping level. Ga^{3+} ions predominantly occupied 2a, 4f₁, 12k and 2b sites, for example, for $x = 6$ gallium occupation factors were equal to 70, 64, 52 and 43 % for the mentioned sites, respectively, that led to a decrease in the magnetic anisotropy and to a modest decrease in the saturation magnetization. Doping by Ru^{3+} -ions leads to a dramatical decrease in the coercivity and already at $x = 0.3$ the sample possesses soft-magnetic behavior.

The work was supported by RSF grant no 20-73-10129.

УДК: 54.05

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОРОШКОВ В СРЕДЕ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА**

Добони К.А., Посажеников А.М.

*Акционерное общество «Государственный научный центр Российской Федерации – Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского», 249033, г. Обнинск, Калужской обл.,
пл. Бондаренко, 1*

kadoboni@ippe.ru, aposazhennikov@ippe.ru

Водород как универсальный энергоноситель издревле привлекает своей экологической чистотой, гибкостью и эффективностью процессов преобразования энергии с его участием. Стадия хранения водорода представляет собой промежуточное звено в его жизненном цикле от стадии производства до потребления. Одной из особо значимых технологических проблем водородной энергетики является разработка наиболее эффективных и наиболее экономичных способов хранения водорода.

Технологии производства водорода достаточно хорошо освоены и имеют свое практическое применение. Однако низкая температура ожижения, плотность газообразного водорода и его взрывоопасность в сочетании с негативным воздействием на конструкционные материалы выносят на первый план проблемы разработки экономически эффективных способов хранения



водорода. В частности, именно эти проблемы сдерживают развитие водородной энергетики в России.

Одним из перспективных путей решения этой проблемы является хранение водорода в связанном виде с помощью адсорбционных материалов или носителей, вступающих в химическое взаимодействие с водородом.

Предлагаемый доклад посвящен научно-техническим основам создания методом плазмо-химического синтеза наноструктурных сорбционных материалов для накопления и длительного хранения водорода.

Исследование выполнено в рамках проекта стажировок для студентов «Лаборатория роста Росатома».

МАГНИТОТВЕРДЫЕ НАНОПЛАСТИНКИ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ КАК НАНОСЕНСОРЫ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЯЗКОСТИ.

Королёв В.В.^{1,2}, Анохин Е.О.¹, Елисеев А.А.¹, Трусов Л.А.^{1,3}

¹*Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, Москва, РФ*

²*НИТУ «МИСис», Москва, РФ*

³*Shenzhen MSU-BIT University, Шеньжень, Китай*

e-mail: headshotnew@gmail.com

Ансамбли анизотропных наночастиц магнитотвердых материалов привлекают к себе в последние годы большой интерес. Совокупность магнитокристаллической анизотропии материалов и анизотропии формы частиц в этих системах открывают путь к возникновению экзотических магнитных явлений: структурных фазовых переходов и выраженного линейного дихроизма в магнитных жидкостях, гигантских магнитореологических эффектов. Анизотропные магнитные наночастицы могут выступать в роли многофункциональных зондов — наномагнитов.

В большинстве этих подходов в качестве аналитического сигнала используется динамическая намагниченность системы. В то же время суспензии анизотропных наночастиц проявляют и оптический линейный дихроизм — зависимость оптических свойств от ориентации частиц в ансамбле. Коллоиды нанопластинок гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ демонстрируют одну из самых высоких величин линейного дихроизма среди аналогичных систем, меняя оптическую плотность на десятки процентов под действием магнитных полей величиной в десятые доли килоэрстед.



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

В настоящей работе мы показываем, что этот эффект может быть использован для изучения броуновской релаксации наночастиц под действием переменного магнитного поля. Данные релаксации дают информацию о вязких и упругих свойствах коллоидных сред. В качестве одного из практических применений нами была продемонстрирована возможность измерения вязкости (диапазон от 1 до 300 сП) в субмиллилитровых объемах образцов на основе оптического отклика нанопластинок $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в образце.

Помимо экспериментального исследования, нами также было проведено теоретическое моделирование броуновской релаксации магнитных наночастиц в вязких средах в условиях приложения переменного магнитного поля. Для этого нами была построена модель на основе уравнения Фоккера-Планка, которая описывает модуляцию оптической плотности под действием магнитного поля. Модель учитывает распределение частиц по размерам в реальных системах и позволяет получить качественное описание полученных экспериментальных данных.

Работа поддержана грантом РФФ № 20-73-10129.

УДК 544.6.018.464+544.653.1+544.653.23

**КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПЭО-ПОКРЫТИЙ В
РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ**

**Пяткова М.А.^{1,2}, Плешкова А.И.^{1,2}, Надараина К.В.^{1,2}, Имшинецкий И.М.¹, Машталяр Д.В.^{1,2},
Синебрюхов С.Л.¹, Гнеденков С.В.¹**

¹ *Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*

² *Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*

e-mail: piatkova.mariia.al@gmail.com

На сегодняшний день титан является одним из самых широко используемых материалов для изготовления имплантатов. Благодаря высокой коррозионной стойкости титан считается биоинертным материалом. При этом данный материал обладает достаточно низкой плотностью и высокой механической прочностью. Тем не менее, несмотря на множество достоинств, титан и его сплавы имеют ряд ограничений и недостатков, среди которых необходимо отметить трибологические характеристики и значение модуля упругости, существенно отличающиеся от значений этих величин, характерных для костной ткани [1]. Также длительная контактная нагрузка на имплантат обуславливает накопление частиц износа материала, которые могут проникать в со-



седние ткани, синовиальную жидкость и кровь, что может приводить к увеличению времени выздоровления пациента [1].

Присутствие частиц износа титана вокруг дентальных имплантатов является распространенным явлением, которое исследовалось на протяжении десятилетий [1, 2]. Существует множество доказательств связи отторжения имплантата с тяжелой воспалительной реакцией вследствие не только имплантат-ассоциированной инфекции, но и выделения частиц износа, не являющихся биоинертными [1, 2]. Наночастицы обладают высокой реакционной способностью и индуцируют экспрессию провоспалительных цитокинов макрофагами, в основном $IL1\beta$, $IL6$ и $TNF\alpha$, а также активируют остеокластогенез, что приводит к резорбции костной ткани [2]. В качестве причин высвобождения частиц износа титана могут выступать коррозия поверхности имплантата, трение на границе имплантат-ткань и различные методы стерилизации имплантата перед хирургической операцией [1, 2].

Из вышесказанного следует, что для снижения риска периимплантита и продления срока эксплуатации титановых имплантатов необходимо улучшить их антикоррозионные свойства. Плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) является одним из эффективных методов защиты металлов от коррозии, а также обеспечивает шероховатость поверхности обрабатываемого материала вследствие формирования керамикоподобных покрытий с развитой структурой поверхности, что благоприятно сказывается на остеоинтегративных свойствах имплантатов [3,4]. Отметим, что в процессе ПЭО возможно получение биосовместимых покрытий, близких по своему составу к костной ткани человека [4]. В ходе данной работы нами были изучены электрохимические свойства титановых образцов с ранее полученными биоактивными кальций-фосфатными ПЭО-покрытиями [4] в различных физиологических растворах, в разной степени сходных по ионному составу с плазмой крови человека. По результатам электрохимических испытаний образцов в модифицированной среде Дульбекко с феноловым красным, средах Эрла с феноловым красным и без, среде Хенкса и растворе Рингера было установлено снижение плотности тока коррозии и увеличение потенциала коррозии образцов с ПЭО-покрытием относительно необработанных образцов во всех физиологических растворах, что свидетельствует о повышении коррозионной стойкости полученных покрытий.

Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00280).

Список литературы



VIII ISCEE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

1. Dental implants-associated release of titanium particles: A systematic review / Suárez-López del Amo, F., Garaicoa-Pazmiño, C., Fretwurst, T. [et al.] // *Clinical Oral Implants Research*. – 2018. – № 29. – P. 1085–1100.
2. Mechanism and Prevention of Titanium Particle-Induced Inflammation and Osteolysis / Eger, M., Hiram-Bab, S., Liron, T. [et al.] // *Frontiers in Immunology*. – 2018. – № 9.
3. Bioactive multi-elemental PEO-coatings on titanium for dental implant applications / Santos-Coquillat, A., Mohedano, M., Martinez-Campos, E. [et al.] // *Materials Science and Engineering C*. – 2019. – № 97. – P. 738–752.
4. Bioactive coatings formed on titanium by plasma electrolytic oxidation: Composition and properties / Mashtalyar, D. V., Nadaraia, K. V., Gnedenkov, A. S. [et al.] // *Materials*. – 2020. – № 13.

**СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ЭПСИЛОН ОКСИДА ЖЕЛЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ
МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ**

У Минси¹, Горбачев Е.А.², Алябьева Л.Н.³, Карпов М.А.^{2,3}, Трусов Л.А.^{2,3}, Горшунов Б.П.³

¹*Совместный университет МГУ-ППИ, Шэньчжэнь, Китай*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

³*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Центр фотоники и двумерных материалов, Лаборатория терагерцевой спектроскопии, Долгопрудный, Россия*

e-mail: wumx@smbu.edu.cn

Эпсилон-оксид железа ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) является единственным оксидным наноматериалом, который обладает коэрцитивной силой при комнатной температуре более 20 кЭ и поглощением терагерцевого излучения за счёт эффекта естественного (без приложения внешнего магнитного поля) ферромагнитного резонанса (ЕФМР). При этом данный материал не содержит токсичных и дорогостоящих элементов. За счёт чего наночастицы эпсилон оксид железа являются перспективным материалом в качестве сред для магнитной записи информации с высокой плотностью и надёжностью, поглощения миллиметрового излучения для 5G и 6G устройств, для создания



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

магнитотвердых зондов для магнитно-силовой микроскопии. Однако из-за сложного немасштабируемого метода синтеза ϵ - Fe_2O_3 до сих пор не находит применения в промышленности.

Основным подходом синтеза наночастиц эpsilon-оксида железа является их стабилизация в матрицах диоксида кремния. Такие композиты получают путём продолжительного гидролиза (до 24 суток) тетраэтоксисилана в водно-спиртовых растворах нитрата железа (III), что весьма затратно и экономически нецелесообразно.

Кроме этого, в научной литературе отсутствуют работы по исследованию ферромагнитного резонанса наночастиц эpsilon оксида железа в зависимости от их размера. А единственным способом варьирования частоты ФМР эpsilon оксида железа является легирование материала, что, как правило, приводит к снижению выхода фазы эpsilon оксида железа.

Поэтому, чтобы преодолеть вышеупомянутые проблемы, мы продемонстрировали эффективный метод получения наночастиц ϵ - Fe_2O_3 различных размеров с использованием прекурсоров на основе диоксида кремния, полученных путём быстрого гидролиза тетраэтоксисилана в растворе нитрата железа (III). Наша работа также показывает взаимосвязь между размером частиц эpsilon-оксида железа (III), их магнитными свойствами и спектрами естественного ферромагнитного резонанса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 21-79-10184.

УДК 546.1

ЛИТИЙ-ПРОВОДЯЩИЙ ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ КЛАССА «ЛИТИЙ-ЛАНТАНО-ЦИРКОНИЙ-ОКСИД»

Чжан Синьхао, Семененко Д.А., Брылёв О.А.

Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэне

e-mail: Senti9612@gmail.com

Благодаря широкому использованию аккумуляторов на основе лития в электронике, портативной технике и электротранспорте, технология их производства стремительно развивается. Для увеличения энергоёмкости и других функциональных характеристик на смену традиционным электродным материалам: графиту и смешанным оксидам переходных металлов – приходят



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

новые. Самым ожидаемым и востребованным из перспективных материалов является металлический литий, а наиболее перспективной технологией считается твердотельная конструкция аккумулятора. Однако для практического внедрения новых технологий и материалов все еще есть препятствия: литий реагирует со всеми используемыми жидкими электролитами, и при заряде литиевого электрода на его поверхности образуются дендриты [1], что сильно уменьшает безопасность такого аккумулятора и значительно снижает энергоемкость при перезарядке.

Одним из наиболее перспективных решений этих проблем считают применение твердых электролитов. В аккумуляторе с твердым электролитом появляется возможность использовать в качестве отрицательного электрода металлический литий, а в качестве катодного материала – другие фазы с более высокой окислительной способностью, например элементарную серу или высоковольтные оксидные соединения. За счет этого можно значительно повысить запас энергии в аккумуляторе с твердым электролитом, обеспечить безопасность и большой ресурс в циклах заряд-разряд.

Известно, что твердый электролит класса «Литий-лантан-цирконий-оксид» $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) обладают высокой литиевой проводимостью (более 10^{-4} См/см при комнатной температуре) и химической устойчивостью по отношению к металлическому литию [2]. В настоящей работе с помощью твердофазного и гидротермального синтеза получены мелкодисперсные порошки LLZ и его замещенных производных (допированных Al^{3+} и Nb^{5+}). Ионная проводимость полученных материалов исследована на спрессованных и отожженных тонких пластинках из полученных образцов на ячейках с инертными углеродными электродами. Измерения проведены при помощи многофункциональной электрохимической станции в режиме измерения комплексного сопротивления с разверткой по частоте от 1 МГц до 0,1 Гц. Полученные кривые графически обработаны, и с помощью подбора эквивалентной цепи определены значения ионной проводимости.

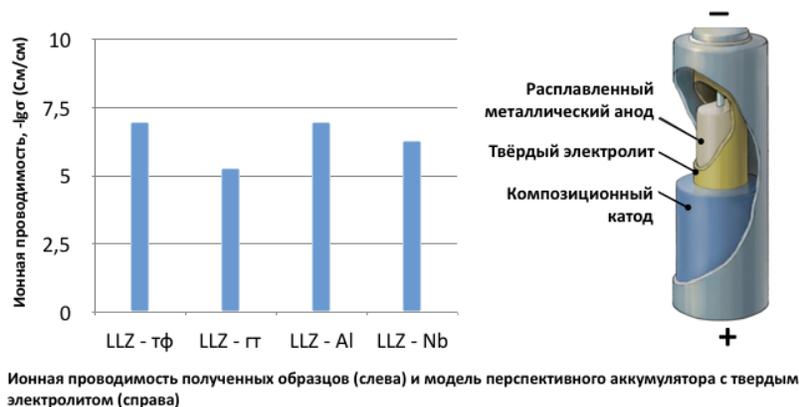


Рис. 1 Ионная проводимость полученных образцов (слева) и модель перспективного аккумулятора с твердым электролитом (справа).

Список литературы

1. Luntz A.C., McCloskey B.D. Nonaqueous Li–Air Batteries: A Status Report // Chemical Reviews. – 2014. – Vol. 114. – № 23. – 11721–11750 p.
2. Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // Angewandte Chemie International Edition. – 2007. – Vol. 46. – № 41. – 7778–7781 p.

МАТЕРИАЛЫ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ ОЛОВА

Чжоу Д.¹, Чеканников А. А.², Семенов Д. А.³

¹МГУ-ППИ, Шэньчжэнь, Китай

e-mail: 296608310@qq.com

Благодаря высокой удельной энергии, относительной экологической безопасности, отсутствию эффекта памяти литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко используются в портативной электронике (ноутбуки, мобильные телефоны, фото- и видеокамеры), а также внедряются в электро- и гибридные автомобили. Всё это вызывает необходимость создания всё более энергоёмких ЛИА. На данный момент наиболее распространённый анодный материал ЛИА – это графит. Он дешёв, обладает отличной электропроводностью, хорошей циклируемостью, низкой необратимой ёмкостью. Однако, теоретическая удельная ёмкость графита составляет



VIII ISCCE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и Молодежная школа по радиоэкологии

всего 372 мАч/г, что не соответствует требованиям предъявляемым к высокоёмким аккумуляторам. Поэтому был предложен ряд альтернативных материалов отрицательного электрода ЛИА. Среди всех вариантов Sn выделяется за счет высокой теоретической удельной ёмкости 994 мАч/г и наличием разрядного плато низким потенциалом. Однако, существенное увеличение объёма в процессе интеркаляции лития ($4.4\text{Li} + \text{Sn} \rightarrow \text{Li}_{4.4}\text{Sn}$) в олово приводит к деградации и серьёзному снижению ёмкости, что затрудняет внедрение этого материал в промышленность. Эффективным методом преодоления этого недостатка является создание композитов с никелем или углеродом, которые препятствуют образованию микронапряжений.

Целью работы является увеличение ёмкости анода ЛИА за счет применения наночастиц на основе Sn. Для достижения цели были решены следующие задачи: синтез наночастиц Sn и сплавов Sn-Ni, синтез композита Sn-Углеродные нанотрубки (MWNT), исследование физических свойств материалов, проведение электрохимических испытаний.

В данной работе порошки образцов Sn, SnNi и Sn₄Ni₃ были получены методом восстановления металлов в жидкой фазе из растворов хлоридов восстановлением с помощью боргидрид натрия. По данным рентгенофазового анализа образец Sn является однофазным, а частицы состава Sn-Ni и Sn₄Ni₃ представляют смесь слабозакристаллизованных фаз. Порошок Sn / углеродные нанотрубки (MWNT) был получен методом термообработки в вакууме. Для этого смешивали порошок олова и суспензию с углеродными нанотрубками (MWNT) в массовом соотношении 10:1. Затем высушенный золь помещали в трубчатую печь на 200 °С с вакуумной откачкой на 6 часов. Для исследования электрохимических свойств материала была собрана трёхэлектродная электрохимическая ячейка. Рабочий электрод был создан на основе синтезированных материалов, нанесенных на никелевую сетку, а вспомогательный электрод и электрод сравнения представляли собой пластину из металлического лития с никелевым токовыводом. Ячейка была испытана методом хронопотенциометрии.

Нанопорошок олова продемонстрировал ёмкость 229 мАч/г, а композиционный материал Sn / углеродные нанотрубки (MWNT) - 624 мАч/г, при циклировании плотностью тока ~ 0,1 А/г. Из этого следует, что композиционный материал Sn / углеродные нанотрубки (MWNT) превосходит нанопорошок олова по своим электрохимическим характеристикам и может быть использован в качестве материала отрицательного электрода ЛИА.



**ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА
СТРОНЦИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕМ**

**Чэнь Синьмин¹, Горбачев Е. А.², Алябьева Л. Н.³, Карпов М.А.^{2,3},
Трусов Л. А.^{2,3}, Горшунов Б.П.³**

¹Совместный университет МГУ-ППИ, Шэньчжэнь, Китай

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

³Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Центр фотоники и двумерных материалов, Лаборатория терагерцовой спектроскопии, Долгопрудный, Россия

E-mail: 767751890@qq.com

Гексагональные ферриты М-типа из-за высокой химической и термической стабильности, востребованным магнитным характеристикам, а также низкой себестоимости находят широкое применение в ряде областей от сред для магнитной записи информации до материалов для антирадарных приложений. Получение керамики на основе гексагональных ферритов является важной задачей, поскольку именно керамику используют чаще всего как функциональный магнитный материал. Получение керамики с высокой коэрцитивной силой сильно затруднено, так как для получения плотного материала необходимо проводить спекание порошков при достаточно высоких температурах отжига (около 1400 °С). Высокие температуры, как правило, приводят к росту крупных многодоменных частиц и, как следствие, коэрцитивная сила таких материалов обычно не превышает и 4000 Э. Сильного падения коэрцитивной силы можно избежать, увеличив предел однодоменности магнитных частиц. Одним из возможных инструментов для такого подхода является частичное замещение ионов железа диамагнитными ионами алюминия. Для лучшего протекания твердофазной реакции требуется проводить спекание порошков с высокой степенью гомогенности. Одним из лучших кандидатов на эту роль являются высокодисперсные порошки гексаферрита стронция – кальция, предварительно полученные с помощью цитратно-нитратного метода. Таким образом, данная работа посвящена разработке подхода получения керамики на основе однодоменных частиц гексаферрита стронция с высоким содержанием алюминия.



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

Результатом работы является разработанная методика получения керамики гексаферрита состава $\text{Sr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Fe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ с плотностью 95%, коэрцитивной силой 18.5 кЭ и частотой естественного ферромагнитного резонанса 200 ГГц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-02-00887.

УДК 544.526.5

**НОВЫЙ ПОДХОД К ПОВЫШЕНИЮ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ
АКТИВНОСТИ ВИСМУТАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПУТЕМ
СОЗДАНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР С ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ НЕАКТИВНЫМИ
МАТЕРИАЛАМИ**

Штарева А.В.¹, Штарев Д.С.¹

¹ *Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*

e-mail: shtareva.av@dvfu.ru

Фотокатализаторы на основе висмутатов щелочноземельных металлов видимого света могут использоваться для решения широкого спектра задач: металлов для фотокаталитической минерализации органических гидро- и аэрополлютантов, фотолиза воды, синтеза солнечного топлива за счет восстановления углекислого газа в присутствии воды, селективного восстановления ионов металлов из растворов, или прямого преобразования солнечной энергии в электрическую. Отдельно можно выделить работы по исследованию антибактериальной активности висмутатов щелочноземельных металлов. Наряду с исследованием свойств чистых фотокатализаторов проводятся работы по повышению их фотокаталитической активности, в частности – путем создания гетероструктур.

Ранее было показано [1-3], что перспективным может являться ранее не описанный путь создания гетероструктур из висмутатов щелочноземельных металлов и оптически неактивными соединениями. В указанных выше работах было сделано предположение, что данный эффект объясняется тем, что в подобных гетероструктурах происходит формирование гетеропереходов второго типа. Целью данной работы является проверка данной гипотезы.

Для этого по апробированной ранее методике [3] было синтезировано три серии гетероструктур с разным соотношением компонентов: $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и

$\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Фотокаталитическая активность синтезированных гетероструктур определялась по скорости разложения фенола в водном растворе. Условия эксперимента были идентичны описанному в [3].

На рис. 1.а приведены зонные структуры синтезированных гетероструктур. Исходя из них и считая гипотезу о причинах увеличения фотокаталитической активности, высказанную в [3] верной можно предположить, что в гетероструктурах $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, в которых формируется гетеропереход второго типа, может наблюдаться эффект повышения фотокаталитической активности, а в гетероструктурах $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ – нет. При этом в гетероструктуре $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ эффект будет более выражен из-за того, что компоненты гетероструктуры имеют большую разницу в ширине запрещенных зон (3,17 и 3,39 эВ).

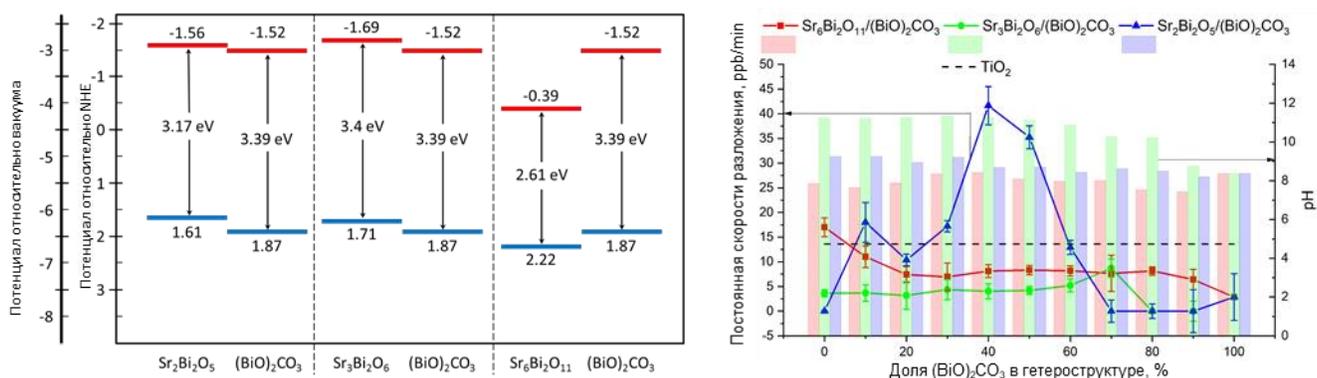


Рис. 1. зонные структуры (а) и фотокаталитические активности (б) синтезированных гетероструктур.

Видно, что высказанное предположение полностью подтверждается. Это означает, что повышения фотокаталитической активности гетероструктур из висмутатов различных щелочно-земельных металлов можно добиться путем создания на их основе гетероструктур с гетеропереходами второго типа с широкозонными оптически неактивными полупроводниками.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10013).

Список литературы

1. Sieland F. Influence of Inorganic Additives on the Photocatalytic Removal of Nitric Oxide and on the Charge Carrier Dynamics of TiO_2 Powders / F. Sieland, N. A.-T. Duong, J. Schneider, D. W. Bahnemann // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2018. – Vol. 366. Article ID 11124.



VIII ISCE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

2. Shtarev D.S. On the influence of strontium carbonate on improving the photo-catalytic activity of strontium bismuthate $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$ / D.S. Shtarev, A.V. Shtareva, V.Ju. Mikhailovski, E.O. Nashchochin // *Catalysis Today*. – 2019. – Vol. 335. – P. 492-501.
3. Shtarev D.S. Synthesis, characterization, optoelectronic and photocatalytic properties of $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5/\text{SrCO}_3$ and $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6/\text{SrCO}_3$ heterostructures with varying SrCO_3 content / D.S. Shtarev, A.V. Shtareva, R. Kevorkyants, A.V. Syuy // *Chemosphere*. – 2021. - Vol. 267. – Article ID 129229.



Неорганическая, физическая и аналитическая химия

Inorganic, physical and analytical chemistry

УДК 544.022

ВЛИЯНИЕ ВИСМУТА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ И ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ МОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ

Панкрушина Е.А.^{1,2}, Михайловская З.А.¹, Комлева Е.В.², Ушаков А.В.², Стрельцов С.В.²

¹ *Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

² *Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

e-mail: lizaveta.94@list.ru

Шеелитоподобные соединения проявляют разнообразные физико-химические характеристики, что обуславливает широкий спектр областей их применения: как материалов сцинтилляторов и лазеров [1], люминесцентных систем [2], ион-проводящих керамических мембран [3], каталитических систем [4], функциональных покрытий [5] и т.д. Один из представителей данного структурного семейства – молибдат стронция SrMoO_4 кристаллизуется в структурном типе шеелита (пр. гр. $I4_1/a$), и построен из молибден-кислородных тетраэдров, между которыми располагаются восьмикоординированные атомы стронция [5]. Настоящая работа продолжает исследования [4] и направлена на изучение процессов влияния катион-дефицитного допирования на функциональных характеристики вещества. В частности, объектами исследования являются фазы $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$ (где Φ -катионная вакансия), проявляющие сверхструктурное упорядочение при высоких концентрациях Φ . Рассмотрены вопросы электронного строения и природы модификаций рамановских спектров фаз $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$ с ростом концентрации допанта: представлены результаты расчетов плотности электронных состояний (DOS), включающих собственные и примесные дефекты SrMoO_4 , расчет и расшифровка фононных спектров. Полученные расчетные значения ширины запрещенной зоны (E_g) для $x=0, 0.125$ и 0.2 составляют 4.20 эВ, 3.50 эВ и 2.80 эВ соответственно, что иллюстрирует тенденцию к снижению и согласуется с данными, полученными из спектров диффузного рассеяния порошков, обработанных методом Кубелки-Мунка (4.2, 3.48 и 3.33 эВ соответственно). Сужение E_g для соединений $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$

($x=0.125, 0.2$) интерпретировано как связанное с появлением уровней р-Vi на дне зоны проводимости. При увеличении концентрации допанта ($x=0.2$) сокращение E_g определяется также и вкладом Mo-d уровней дна зоны проводимости. Структура $Sr_{1-3x}Bi_{2x}\Phi_xMoO_4$ исследована порошковыми дифракционными методами и рамановской спектроскопии. Дифракционные методы показали наличие сверх-структурного упорядочения при высоких концентрациях допанта. В рамановских спектрах $Sr_{1-3x}Bi_{2x}\Phi_xMoO_4$ наблюдается как уширения и смещения мод, характерных для $SrMoO_4$, так и возникновение новых (рис.1). Для идентификации мод был осуществлён расчет фоновых спектров «виртуальных кристаллов» $Bi^{2+}[MoO_4]$ и $\Phi^{2+}[MoO_4]$, отождествлена природа и симметрия дополнительных мод в рамановских спектрах, возникающих при введении Vi и дефектов (Φ). На примере виртуального кристалла $Bi^{2+}[MoO_4]$ показано, что допирование тяжелым катионом способствует сдвигу мод решеточных колебаний в низкочастотную область. Анализ фоновых спектров виртуальных кристаллов позволил однозначно отнести добавочные моды к колебаниям MoO_4 полиэдров. Использование автокорреляционной функции показало частичное снятие искажений MoO_4 при переходе в область сверхструктурного упорядочения, что коррелирует с физико-химическими характеристиками $Sr_{1-3x}Bi_{2x}\Phi_xMoO_4$.

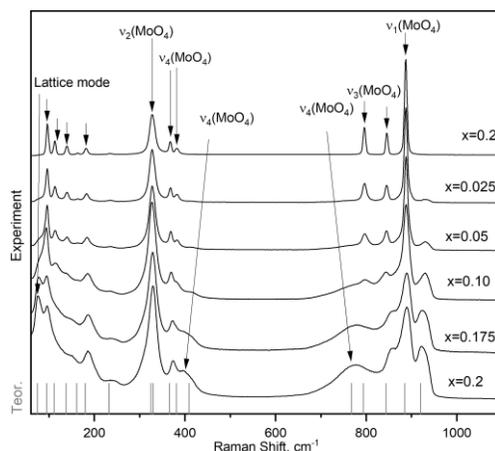


Рис. 1 Рамановские спектры $Sr_{1-3x}Bi_{2x}\Phi_xMoO_4$. Штрихами показаны моды расчетного фоновых спектра

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ №20-73-10048.

Список литературы

1. Frank, M. Synchronously-pumped all-solid-state $SrMoO_4$ Raman laser generating at combined vibrational Raman modes with 26-fold pulse shortening down to 1.4 ps at 1220 nm / M. Frank, S. N. Smetanin, M. Jelínek // Optics & Laser Technology. – 2019. – V. 111. – P. 129-133.

2. Chen, L. Fabrication of luminescent SrWO₄ thin films by a novel electrochemical method / L. Chen, Y. Gao // Materials Research Bulletin. – 2007. – V. 42. – №. 10. – P. 1823-1830.

**APPLICATION OF VIBRATIONAL SPECTROSCOPY AND RDG TOOLS FOR
STUDIES OF SOME NITROGEN-CONTAINING BORON DIFLUORIDE
BENZOYLACETONATES IN CRYSTALLINE STATE**

Ryabchenko O.B., Kuarton L.A.

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russian Federation

e-mail kuarton@dvfu.ru

The aim of the present research was: from DFT calculations for model monomer, dimer and tetramer as crystalline fragments of the complexes – boron difluoride benzoylacetate **I** (as a parent compound), and its derivatives with the –NH (**II**) and –NCH₃ (**III**) substituents at the oxygen position of the chelate ring, and basing on vibrational spectra in combination with RDG visualization tools like in paper [1] – to obtain new evidence on non-covalent interactions (NCI) in these systems [2].

Spectra were registered by the IR Fourier spectrometer Vertex 70 equipped with a Raman accessory. Quantum-chemical calculations were performed by means of a program Firefly 8.2.0 [3] DFT/B3LYP method in basis set 6-311G (d, p) [4]. We have also used the D3 Grimme's dispersion correction [5]. For the calculation of interaction energies in dimer models the basis set superposition error has been considered using the counterpoise method [6].

An example of measured and calculated model Raman spectrum for the complex **III** in the region of ν_{CH} bands is shown in the Figure 1. We have treated certain marker band wavenumber shifts

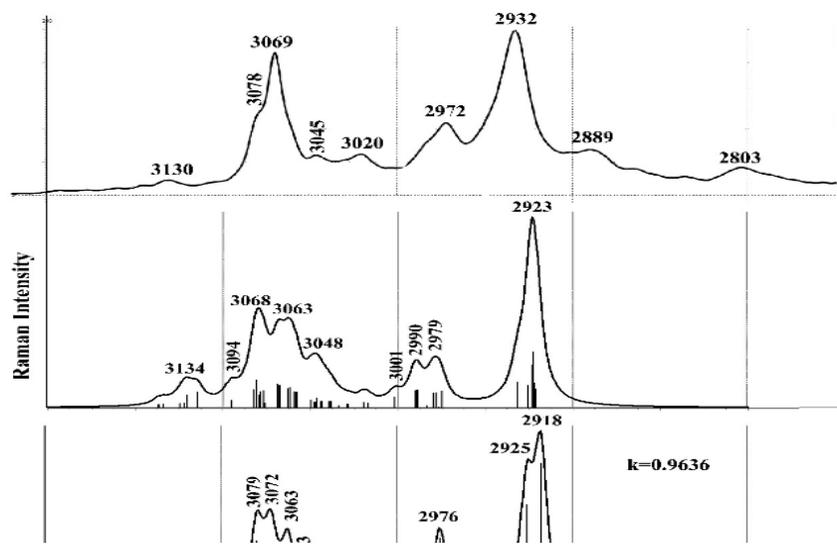


Figure 1. Measured Raman spectrum (higher), simulated tetramer spectrum (middle) and monomer model spectrum (lower) of the complex **III** in the range 3200 – 2800 cm^{-1} .

in reference to their monomer values in relation to NCI isosurfaces (Figure 2). There are isosurfaces indicating van-der-Waals interactions and weak H-bonds. Large flat isosurfaces between rings indicate spacial regions of π - π interactions. Red overlaps located at the center of both diketonate and phenyl rings indicate steric crowding.

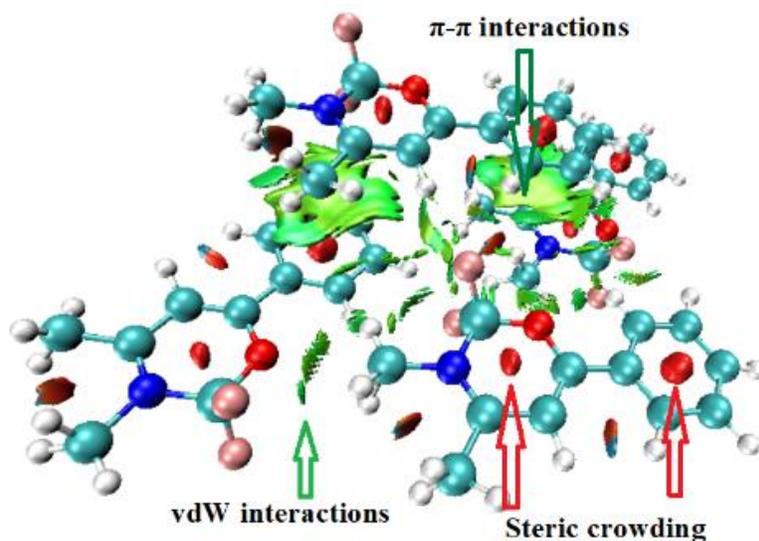


Figure 2. NCI isosurfaces of the tetramer complex III.

Energy values of certain NCIs have been calculated basing on particular dimer models. Some correlations involving measured vibrational band shifts and calculated molecular parameters have been found.

List of References

1. Ryabchenko, O. B. / New evidence on non-covalent interactions in crystalline halo-substituted boron difluoride acetylacetonates from vibrational spectra, model calculations and visualization program tools // O. B. Ryabchenko, L. A. Kuarton, I. V. Svistunova. – Journal of Mol. Struct. – 2021. – V. 1227. – #129532.
2. Humphrey W./ VMD – Visual molecular dynamics/ W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten. – J. Mol. Graph. – 1996. – V. 14. – P. 33-38.
3. Granovsky, Alex A. Firefly version 8. URL: <http://classic.chem.msu/gran/firefly/index.html>.
4. Basis Set Exchange. URL: <https://bse.pnl.gov/bse/portal>.



5. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. // – J. Chem. Phys. – 2010. – V. 132. – #154104.
6. Boys, S.F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors / S.F. Boys, F. Bernardi // Mol. Phys. – 1970. – V. 19. – P. 553–566.
3. Sharma, N. Carbon-coated nanophase CaMoO₄ as anode material for Li ion batteries / N. Sharma, K.M. Shaju, S. Rao // Chemistry of materials. – 2004. – Т. 16. – №. 3. – С. 504–512.
4. Mikhaylovskaya, Z. A. Structural, photocatalytic and electroconductive properties of bismuth-substituted CaMoO₄ / Z.A. Mikhaylovskaya, I. Abrahams, S.A. Petrova. //Journal of Solid State Chemistry. – 2020. – V. 291. – P. 121627.

УДК 546.05

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ФОСФАТИРОВАНИЯ СТАЛИ НА ЕЁ АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

Грибова В.В., Патрушев Д.К., Расторгуев В.Л., Рубан В.С.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

e-mail: rastorguev.vl@students.dvfu.ru

Безвозвратные потери металла из-за коррозии составляют до 35% продукции мировой сталелитейной промышленности, нарушается целостность подземных и подводных трубопроводов, что может привести к масштабным загрязнениям.

Чтобы если не избежать, то хотя бы значительно продлить срок службы металлических материалов, продукцию покрывают различными плёнками, но в зависимости от методики покрытия обладают как достоинствами, так и недостатками: большие энергетические затраты, трудность контролирования нанесения покрытия, недолговечность и др. Поэтому до сих пор ищутся новые способы создания антикоррозийных покрытий.

В работе исследовали антикоррозийные покрытия, нанесённые на сталь марки Ст3 методами холодного и горячего фосфатирования. Метод фосфатирования хорош тем, что получен-



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

ные фосфатные плёнки не только предотвращают коррозию, но и являются прекрасным грунтом для лакокрасочных покрытий, а также сама технология не сложна. Правда высоколегированные стали плохо подвергаются фосфатированию и результат с качеством зависят от довольно большого числа факторов — первичного материала, предварительной чистки поверхности, процесса ополаскивания, температуры и состава раствора, длительности процесса [1]

В ходе экспериментов использовали разные виды фосфатирования, такие как 20%-ным раствором фосфорной кислотой, холодное и горячее фосфатированием растворами кислых цинковых солей фосфорной кислоты, последовательная обработка пластины сначала раствором фосфорной кислоты, потом горячим фосфатированием и раствором фосфорной кислоты и холодным фосфатированием, а также двойное покрытие чередованием холодного и горячего фосфатирования.

Образцы, обработанные приведёнными составами, погружали в дистиллированную и морскую воду и выдерживали в течение длительного времени. Через определенные временные промежутки отбирали пробы и определяли содержание ионов железа согласно ГОСТ 4011-72 [2]

Наименее эффективный результат показала обработка просто раствором фосфорной кислоты, так как при этом процессе не образовывалось достаточного слоя фосфатов. Вследствие чего результат мало чем отличается от стали без покрытия. Из всех составов самым эффективным оказалось двойное покрытие чередованием холодного и горячего фосфатирования (процесс коррозии снижается в 3 раза), но как самостоятельное покрытие недостаточно эффективно, имеет смысл использовать в качестве грунта для лакокрасочных и полимерных покрытий.

Список литературы:

1. Старикова Е. Ю. Защитные фосфатные покрытия металлов / Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2020. № 6, с.46-50.
2. Докипедия // Государственный стандарт Союза ССР ГОСТ 4011-72 "Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа" (введен в действие постановлением Госстандарта СССР от 9 октября 1972 г. N 1855): [официальный сайт] — URL: <https://dokipedia.ru/document/5180446> (дата обращения: 14.09.2021)



VIII ISCEE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

УДК 543.86

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В НЕФТЕПРОДУКТАХ

Бежан А.Д., Чудовский А.С.

*Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, остров Русский, поселок
Аякс, ДВФУ кампус, 690922, bezhan.ad@students.dvfu.ru*

В настоящее время особое внимание уделяется определению состава полиароматических углеводородов в нефтепродуктах. Полиароматические углеводороды являются мутагенными и канцерогенными веществами, поэтому входят в список приоритетных загрязнителей окружающей среды. Данные соединения образуются в нефтепродуктах при повышенных температурах в ходе реакции конденсации.

Цель работы – изучение состава полиароматических углеводородов в товарных нефтепродуктах.

Объектом исследования являлись пробы бензина различных марок АИ-80 (ООО "РН-Комсомольский НПЗ"), АИ-80 (АО "Ачинский НПЗ ВНК"), АИ-92 (АО "Ачинский НПЗ ВНК"), АИ-95 (ООО "РН-Комсомольский НПЗ"), АИ-95 (АО "Ачинский НПЗ ВНК"), АИ-98 (ООО "РН-Комсомольский НПЗ"), керосин (ОАО «Рязаньнефтепродукт»), зимнее дизельное топливо (ООО "РН-Комсомольский НПЗ"), газойль (поставщик Saybolt Vladivostok), моторные масла марок 0W-20 (Alpha's), 5W-30 (Kixx), 15W-40 (Kixx).

В работе использовался метод ГЖХ-МС, который позволял фиксировать молекулярные и фрагментарные ионы при любом времени удерживания соединений. Однако для гомологов ПАУ с одинаковой молекулярной массой и подобной структурой молекулярные и фрагментарные ионы совпадали и для идентификации был использован индекс удерживания Ли, который требуется для расчета теоретического значения времен удерживания.

Для определения количественного состава ПАУ использовался метод стандартной добавки, который заключается в том, что в смесь вносят раствор, содержащий точную навеску анализируемого вещества, присутствующего в контрольной смеси, и анализируют хроматограммы исходной контрольной смеси и контрольной смеси со стандартной добавкой.

В ходе определения состава полиароматических углеводородов в товарных нефтепродуктах было установлено, что в бензинах преобладают такие ПАУ как нафталин и его метил- и

этил-монозамещенные производные. Обнаружено повышенное, относительно всех исследованных нефтепродуктов, содержание флуорена, 9-метилантрацена и пирена в дизельном топливе. Установлено, что керосин и моторные масла не содержат полиароматических углеводородов в значительных количествах. Найдено, что газойль содержит практически все идентифицированные полиароматические углеводороды с повышенной, относительно остальных исследованных нефтепродуктов, концентрацией ввиду его широкого диапазона температур кипения. Суммарное содержание полиароматических углеводородов в исследуемых товарных нефтепродуктах приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Суммарное содержание полиароматических углеводородов в товарных нефтепродуктах

Нефтепродукт	Суммарное содержание полиароматических углеводородов, X, %
АИ-80 (АО "Ачинский НПЗ ВНК")	0,470
АИ-80 ("РН-Комсомольский НПЗ")	0,315
АИ-92 (АО "Ачинский НПЗ ВНК")	0,122
АИ-95 ("РН-Комсомольский НПЗ")	0,722
АИ-95 (АО "Ачинский НПЗ ВНК")	0,395
АИ-98 ("РН-Комсомольский НПЗ")	0,464
Керосин (ОАО "Рязаньнефтепродукт")	0,178
Дизельное топливо ("РН-Комсомольский НПЗ")	0,645
Газойль (поставщик Saybolt Vladivostok)	3,491
Масло моторное 0W-20 (Alpha's)	0,002
Масло моторное 5W-30 (Kixx)	0,001
Масло моторное 15W-40 (Kixx)	0,001

Общее содержание полиароматических углеводородов в пробе дизельного топлива ("РН-Комсомольский НПЗ") составило 0,645 %, что удовлетворяет техническим требованиям на зимнее дизельное топливо, где общее содержание ПАУ не должно превышать 8 % [1].

Список литературы

1. ГОСТ Р 55475-2013. Топливо дизельное зимнее и арктическое депарафинированное. Технические условия / разработан открытым акционерным обществом "Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти" – Москва : Стандартинформ, 2019. – 18 с.



VIII ISCEE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии
**НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ОКСИДЫ, ПОСЛОЙНО МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ И ТАЙРОНОМ, ДЛЯ СОРБЦИОННОГО
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ГЕРМАНИЯ(IV)**

Буйко О.В., Лосев В.Н., Дидух-Шадрина С.Л., Шиманский А.Ф.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

e-mail: obuyko@sfu-kras.ru

Германий относится к стратегически важным элементам, используемым при производстве катализаторов полимеризации, волоконно-оптических систем, в инфракрасной оптике, в детекторах ионизирующего излучения. Использование при производстве германия гидрометаллургических процессов приводит к образованию значительных количеств разнообразных техногенных вод (технологические растворы, промывные воды и сточные воды), содержащих германий.

Для извлечения германия из техногенных вод широко используются соосаждение, цементация, жидкостная экстракция и сорбционное концентрирование. Преимуществом сорбционных методов является возможность концентрирования германия из больших объемов растворов на относительно небольшой массе сорбента и его эффективное отделение от сопутствующих компонентов растворов.

В данной работе для сорбционного концентрирования предложено использовать оксиды кремния и алюминия, послойно модифицированные полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) и органическим реагентом – тайроном (SiO_2 -ПГМГ-тайрон и Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон). В качестве матрицы сорбентов использованы оксиды кремния и алюминия, характеризующиеся механической прочностью, относительно высокой гидролитической устойчивостью, отсутствием явления набухания и собственной окраски.

Промежуточный модификатор – полигексаметиленгуанидин – имеет в своем составе гуанидиновые группы, протонированные в широком диапазоне pH, что обеспечивает возможность электростатического взаимодействия с гидроксильными группами поверхности, а также с сульфогруппами реагента. В качестве реагента предложено использовать пирокатехин-3,5-дисульфокислоту (тайрон), образующую комплексные соединения с германием(IV).

Время установления сорбционного равновесия при извлечении германия(IV) сорбентами SiO_2 -ПГМГ-тайрон и Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон не превышает 5 мин. Количественное (99 %) извлече-



VIII ISCEE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и Молодежная школа по радиозэкологии

ние Ge(IV) сорбентом SiO₂-ПГМГ-тайрон достигается в диапазоне pH 2,0–6,5, а сорбентом Al₂O₃-ПГМГ-тайрон – в диапазоне 0,5M HCl – pH 8,5. Немодифицированный оксид кремния и модифицированный полигексаметиленгуанидином не извлекают Ge(IV) во всем исследуемом диапазоне pH. Таким образом можно предположить, что извлечение германия(IV) сорбентом SiO₂-ПГМГ-тайрон происходит за счет образования его комплексов с тайроном.

Немодифицированный оксид алюминия и модифицированный полигексаметиленгуанидином извлекают Ge(IV) при pH>3 (85 %) и pH>4 (81 %) соответственно, что обусловлено его сорбционно-гидролитическим осаждением на поверхности оксида алюминия.

Тайрон закрепляется на поверхности SiO₂-ПГМГ исключительно за счет межмолекулярных связей между сульфогруппами реагента и аминогруппами ПГМГ, в то время как на поверхности Al₂O₃-ПГМГ закрепление реагента происходит также за счет взаимодействия его сульфогрупп с любисовскими кислотными центрами оксида алюминия. Вследствие этого максимальное количество тайрона, которое можно закрепить на поверхности Al₂O₃-ПГМГ, составляет 75 мкмоль/г, что практически в два раза больше, чем на поверхности SiO₂-ПГМГ (35 мкмоль/г).

Изотермы сорбции Ge(IV) представляю собой L-образные кривые, свидетельствующие о высоком средстве сорбентов к низким концентрациям элемента. Сорбционная емкость сорбентов Al₂O₃-ПГМГ-тайрон и SiO₂-ПГМГ-тайрон по отношению к Ge(IV), определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции (pH 1-2), составляет 30 и 13 мкмоль/г соответственно. Сопоставление сорбционной емкости сорбентов по Ge(IV) с количеством тайрона, закрепленного на поверхности сорбентов, позволяет предположить образование на поверхности сорбентов комплексов стехиометрии Ge:тайрон = 1:3. Комплексы Ge(IV) с пирокатехином и его производными аналогичного состава образуются в водных растворах.

Концентрированию германия(IV) (0,05 мкг/мл) полученными сорбентами не мешают в кратных количествах: Na(I), K(I), (1000), Ca(II), Mg(II) (500), As(V), Se(IV), Fe(III), Cu(II) (100).

Сорбенты на основе оксида кремния и алюминия, послойно модифицированные полигексаметиленгуанидином и тайроном, могут быть использованы для концентрирования Ge(IV) из технологических растворов и техногенных вод, в том числе и для его последующего определения спектроскопическими методами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20-43-242905.



VIII ISCEE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии
**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ
СКАНДИЙ (III), HCl, H₂O-СОРБЕНТ ПГК-СГ**

Вергинская Т.Э.

Дальневосточный федеральный университет, г.Владивосток,

vertinskayata@mail.ru

Задача оптимизации сорбционных процессов определяет необходимость изучения состава и устойчивости комплексов ионов металлов с привитыми к матрице сорбента комплексообразующими группами [1].

Цель настоящей работы заключается в построении адекватной математической модели, позволяющей описать состав фаз в сложной гетерогенной системе, содержащей водные растворы ионов скандия, соляной кислоты и силикагель, модифицированный группами пропилгидроксамовой кислоты (ПГК-СГ), а также оценить устойчивость комплексных соединений, образующихся в фазе сорбента. Математическая модель строилась на основе закона действующих масс в сочетании с уравнениями материального баланса и электронейтральности.

Сорбция скандия проводилась в статических условиях на кремнеземе, модифицированном группами пропилгидраксамовой кислоты (сорбенте ПГК-СГ) из растворов соляной кислоты в широком интервале pH 0,3 - 4,0. Остальные параметры системы оставались постоянными: масса сорбента-0,1 грамма, объем водной фазы-10 мл, концентрация ионов скандия $8,6 \cdot 10^{-5}$ М, концентрация привитых групп сорбента $11 \cdot 10^{-4}$ М. Равновесная концентрация скандия устанавливалась методом радиоактивных индикаторов. Время контакта фаз – 30 мин.

Дисперсия воспроизводимости $S^2 \{y\}$ для системы составляла 0,005. В качестве компонентов были выбраны: H^+ , Sc (III), LH^0 , Cl⁻. В рассмотрение были включены различные молекулярные и ионные формы, которые представлены в таблице.

Константы устойчивости комплексов скандия в водных растворах взяты по литературным данным [2].

Адекватная модель сорбции скандия сорбентом ПГК-СГ ($F_{экс}=1,6$, при $F_{табл-0,05}(25,24) = 1,96$) получена в виде следующего набора ионных форм, отвечающих равновесному составу фаз. Водная фаза: $Sc(OH)^{2+}$, $ScCl^{2+}$, $ScCl_2^+$. Фаза сорбента: ScL^{2+} .

В интервале pH 0,3 – 4,0 концентрация комплексов $ScCl^{2+}$, $ScCl_2^+$ и $Sc(OH)^{2+}$ в водной фазе изменяется от $1,3 \cdot 10^{-5}$ М до $1,5 \cdot 10^{-7}$ М, от $7 \cdot 10^{-5}$ М до $8,3 \cdot 10^{-8}$ М и $1,5 \cdot 10^{-9}$ до $8,9 \cdot 10^{-7}$ М

соответственно.

Таблица - Варьируемые (фаза сорбента) и неварьируемые (водная фаза) молекулярные и ионные формы.

N n/n	Водная фаза.		N n/n	Фаза сорбента L
	Форма	$\lg \beta_n$		Форма
1	$\text{Sc}(\text{OH})^{2+}$	-4,550	1	$\text{LSc}(\text{OH})_2$
2	$\text{Sc}(\text{OH})_2^+$	-10,331	2	$\text{LSc}(\text{OH})\text{Cl}$
3	$\text{Sc}(\text{OH})_3$	-16,880	3	L_2ScCl
4	ScCl^{2+}	1,068	4	LScCl_2
5	ScCl_2^+	2,103	5	L_3Sc
6	ScOHCl^+	-3,477	6	$\text{LSc}_2(\text{OH})_5$
7	ScOHCl_2	-2,440	7	$\text{L}_2\text{Sc}_2(\text{OH})_4$
8	$\text{Sc}(\text{OH})_2\text{Cl}$	-9,253	8	$\text{L}_3\text{Sc}_2(\text{OH})_3$
			9	$\text{L}_2\text{Sc}(\text{OH})$
			10	LSc^{2+}
			11	L_3Sc^+
			12	HCl

Для образующегося в фазе сорбента комплекса состава ScL^{2+} рассчитывалась условная константа устойчивости β .

В основе использованного нами метода расчета устойчивости комплексов, образующихся на поверхности носителя, лежит модель, подразумевающая аналогию в комплексообразовании в гомогенной системе и гетерогенной системе сорбент – раствор.

Таким образом, методом математического моделирования получены сведения о соотношении компонентов в комплексах, образующихся в фазе сорбента. Показано, что преимущественно на поверхности твердой фазы образуется комплекс состава $\text{Sc}(\text{OH})_x \text{L}$, где X может принимать значение 0, 1, 2. Константа устойчивости данного комплекса составляет $\lg \beta = 9,78$.

Подтверждением полученных результатов может служить совпадением экспериментальных и рассчитанных по данной модели значений степени извлечения скандия сорбентом в зависимости от pH.

Список литературы

1. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / [Г. В. Лисичкин и др.]; под ред. Г.В. Лисичкина. -Москва: Химия, 1986. -248 с.



VIII ISCEE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

2. . Комиссарова, Л.Н. О состоянии ионов скандия в водных растворах / Л.Н. Комиссарова. //Ж. неорган. химии.-1980.-т.25.- №1.-С.143-151.

**ДИОКСИД ЦЕРИЯ, ДОПИРОВАННЫЙ РЗЭ: СИНТЕЗ МЕТОДАМИ МЯГКОЙ
ХИМИИ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА**

Гао Дия

Университет МГУ-ППИ, Факультет наук о материалах, Шэньчжэнь, КНР

В настоящее время очень широкое распространение получили кремниевые солнечные элементы. Но не весь спектр солнечного излучения поглощается кремнием. Для увеличения коэффициента полезного действия солнечного элемента используются оксиды или фториды, содержащие ионы редкоземельных элементов для преобразования ультрафиолетовой части солнечного спектра в видимую область. Такие материалы называются даун-конвертерами. Еще одна важная роль даун-конверсионных материалов заключается в защите солнечного элемента от разрушающего действия высокоэнергетического ультрафиолетового излучения.

В качестве материалов для даун-конверсии предлагается использовать оксиды или фториды, содержащие ионы редкоземельных элементов, например, диоксид церия CeO_2 , допированный ионами тербия или европия.

Целью работы является синтез и определение люминесцентных свойств $\text{CeO}_2:\text{Tb}^{3+}$ и $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ двумя методами: золь-гель и пиролизом металл-органического каркаса. По методу золь-гель из раствора нитрата церия, нитрата тербия, нитрата европия с уксусной кислотой и моноэтаноламином получили гель, термическим разложением которого были получены порошки $\text{CeO}_2:\text{Tb}^{3+}$ и $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$.

На спектрах поглощения золь чистого и допированного CeO_2 наблюдается что с увеличением доли содержания Tb^{3+} или Eu^{3+} пиковое значение изображения постепенно смещается вправо, и значит что максимум поглощения приближается к области видимого света. Такое поведение связано с тем, что введение трехвалентных ионов допанта приводит к образованию в структуре диоксида церия кислородных вакансий, что приводит к обогащению структуры энергетических уровней. На спектрах испускания люминесценции при возбуждении синим лазером ($\lambda=405$ нм) наблюдается характерная красная люминесценция европия.



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

В сольвотермальных условиях был синтезирован металл-органический каркас $Ce_xLn_yO_z(OH)_z(OOC-C_6H_4-COO)_{2x+1.5y-1.5z}$ ($Ln=Tb, Eu$). Отжигом металл-органического каркаса был получен $CeO_2:Tb^{3+}$ и $CeO_2:Eu^{3+}$. Для полученного пиролизом MOF при 500 градусах чистого и допированного диоксида церия были зарегистрированы спектры поглощения. Края полосы поглощения практически совпадают для всех образцов. Вероятно, для осуществления допирования синтезированного каркаса ионами РЗЭ требуется использовать другие подходы, например вымачивание чистого каркаса в растворе соответствующих нитратов РЗЭ.

Показано, что метод золь-гель является более подходящим для синтеза диоксида церия для даун-конверсии по сравнению с синтезом из металл-органического каркаса.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЯТИ- И ШЕСТИВАЛЕНТНОГО МОЛИБДЕНА ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ
А.Ю. Елизеркина¹, К.В. Ротманов^{1,2}, А.В. Борзова¹, В.Г. Аббязова¹, Р.Г. Абдуллов^{1,2}

¹АО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов», 433510, г. Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9

²Димитровградский инженерно-технологический институт – филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 433511, г. Димитровград, Ульяновская область, ул. Куйбышева, д.294

e-mail: niiar@niiar.ru

При восстановлении растворов молибдатов в кислой среде возникает интенсивное синее окрашивание, названное «молибденовой синью». В качестве восстановителей применяют хлорид олова (II), аскорбиновую кислоту, тиомочевину, гидразин, гидроксилламин, сульфиты и тиосульфаты. «Молибденовая синь» - соединение переменного стехиометрического состава, включающее Mo(VI) и Mo(V), сильно гидратировано и имеют коллоидный характер. В настоящее время доказано, что «молибденовая синь» представляет собой нейтральные или анионные циклические изополисоединения, составленные из октаэдров $[MoO_6]$, связанные ребрами и вершинами в замкнутую тороидальную структуру, например, $Mo_{176}O_{496}(H_2O)_8(OH)_{32}$, $Na_{26}[Mo_{142}O_{418}(H_2O)_{58}(OH)_{14}]$, $Na_{14}[Mo_{154}O_{448}(H_2O)_{70}(OH)_{14}]$ [1].



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

В силу того, что «молибденовая синь» является соединением переменного стехиометрического состава, невозможно расчетным путем установить соотношение в ней Mo(VI) и Mo(V). Кроме того, в растворе молибдатов при получении «молибденовой сини» некоторая часть Mo(VI) может остаться в несвязанном состоянии, не войдя в состав соединения. Поэтому содержание Mo(VI) и Mo(V) в растворе «молибденовой сини» устанавливается экспериментальным путем.

Большое практическое значение имеют спектрофотометрические методы определения молибдена, в силу высокой точности и чувствительности определения небольших количеств молибдена. В докладе описана методика спектрофотометрического определения концентрации молибдена в пяти- и шестивалентных состояниях при совместном присутствии. Представлены литературные данные о комплексообразовании Mo(V) и Mo(VI) с роданидом и комплексоном III [2]. Найдены условия образования комплексных соединений Mo(V) с комплексоном III. Установлено, что комплексонаты образуются в слабокислой среде (pH=3). Максимум в спектре светопоглощения наблюдается при $\lambda=293$ нм. Молярный коэффициент светопоглощения составил $9,59 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$. На основании полученных данных разработана методика спектрофотометрического определения концентрации молибдена в пяти- и шестивалентных состояниях при совместном присутствии.

Работа выполнена в рамках служебных обязанностей.

Список литературы

1. Бусев, А. И. Руководство по аналитической химии редких элементов / А.И. Бусев, В. Г. Типцова, В. М. Иванов. — Москва: «Химия», 1978. — 432 с.
2. Марченко, З. Фотометрическое определение элементов / З. Марченко. — Москва.: Мир, 1971. — 501 с.



VIII ISCEE

УДК 546

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

Грибова В.В. , Иванов О.М. , Кулагина В.А.

ДВФУ, Владивосток, Россия

e-mail: ivanov.om@students.dvfu.ru

В настоящее время одно из центральных мест в химии кремнийорганических соединений является исследование и создание органосиликатных композиций в качестве защитных покрытий многофункционального назначения [1]. Область применения покрытий, содержащих полимерную основу и нетоксичные оксиды переходных металлов, очень разнообразна. Они используются как для защиты конструкций на суше, так и для защиты морских судов.

Существуют композиции на основе перхлорвинила, полистирола, где в качестве наполнителя использовали цеолит, вермикулит, а в качестве модификаторов были использованы полихромфенилсилоксан, оксиды железа (III) и меди (I), которые обладают высокими антикоррозионными свойствами [2].

Для более системного исследования защитных свойств покрытий были разработаны композиции на основе полистирола, в которых в качестве наполнителя использовали вермикулит, а в качестве модификаторов - оксиды меди (II), хрома (III), кобальта (II). Перед нанесением покрытий образцы стали Ст3 полировали, механически удаляя продукты коррозии, обезжиривали толуолом. На подготовленный образец наносили покрытие окунанием пластины, после чего сушили ее на воздухе, а потом в сушильном шкафу до постоянной массы.

Коррозию стали исследовали погружением пластин в морскую воду, через определенные промежутки времени отбирали пробы и определяли содержание ионов железа [3]. Определение скорости коррозии проводили гравиметрическим методом по убыванию массы образца с последующим пересчетом на глубинный показатель коррозии.

В результате исследования коррозии полученных покрытий в морской воде показало, что введение оксида кобальта (II) снижает скорость коррозии в 6 раз по сравнению с пластиной без нанесения покрытия при тех же условиях. Наихудший результат показало покрытие, содержащее оксид хрома (III), что, по-видимому, связано с образованием менее плотного покрытия.



VIII ISCEE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

Список литературы:

1. Кочина Т.А. Новые биоактивные, керамические, стеклообразные, полимерные материалы и покрытия/ Т.А. Кочина// ИХС-РАН 80. Современные проблемы неорганической химии.- 2016.- С.261-280.
2. Шапкина В.Я. Защитные покрытия для судостроения на основе полигетеросилоксанов/ Шапкина В.Я., С. Г. Красицкая, Н. П. Шапкин// Вестник морского государственного университета.-2008.-№25.- С.87-90.
3. Докипедия // Государственный стандарт Союза ССР ГОСТ 4011-72 "Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа" (введен в действие постановлением Госстандарта СССР от 9 октября 1972 г. N 1855): [официальный сайт] — URL: <https://dokipedia.ru/document/5180446> (дата обращения: 14.09.2021)

**ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОЛЬФРАМАТОВ
ВИСМУТА**

Каймиева О.С., Сабирова И.Э., Черемных А.В., Буянова Е.С., Петрова С.А.

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

kaimi-olga@mail.ru

На сегодняшний день известен широкий ряд соединений на основе оксида висмута, которые в первую очередь привлекательны для изучения благодаря высоким значениям кислородно-ионной проводимости (кислородно-ионная проводимость оксида висмута составляет $1-1.5 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при $730-830 \text{ }^\circ\text{C}$ [1]) и могут быть перспективны в качестве мембран электрохимических устройств. Особый интерес вызывают вольфраматы висмута с флюоритоподобной структурой, значения электропроводности которых сопоставимы с иттрий-стабилизированным диоксидом циркония [2]. Известным способом увеличения числа кислородных вакансий, которые напрямую влияют на значение электропроводности, является гетеровалентное замещение. Ряд авторов сообщают, что введение ниобия и ванадия позволяет стабилизировать кубическую структуру при комнатной температуре и увеличить химическую стабильность [3, 4].



Поэтому целью настоящей работы является получение и изучение влияния допирования ионами ниобия и ванадия на физико-химические свойства и электропроводность вольфрамата висмута состава $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.5}\text{O}_{47.25}$.

Образцы $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.5-x}\text{M}_x\text{O}_{47.25-\delta}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{V}; x=0.0-0.3$) были получены твердофазным методом синтеза в интервале 600-970 °С с закалкой на конечной стадии синтеза. По результатам рентгенофазового анализа (дифрактометры ДРОН-3 (Россия), D8 Advance (Bruker, Германия)) все образцы кристаллизуются в тетрагональной структуре (пр. гр. *I41*). При увеличении содержания допанта наблюдается незначительное сжатие элементарной ячейки. При спекании порошков формируются плотные брикеты с однородным составом, что подтверждено с помощью сканирующей электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп EVO LS 10 (Carl Zeiss NTS, Германия)). Коэффициент термического расширения равен $13 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (дилатометр DIL 402 C (Netzsch, Германия)). Согласно данным термогравиметрического анализа (термоанализатора TG STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия)), независимо от состава образцы термически устойчивы вплоть до 970 °С. Электропроводность вольфраматов висмута определена методом импедансной спектроскопии на переменном токе (импедансметр Z-3000 (Elins, Россия)) в двухконтактной ячейке с платиновыми электродами. Во всех случаях допирования как ионами ниобия, так и ионами ванадия наблюдается похожая тенденция: максимальные значения электропроводности получены для образцов при $x=0.1$ ($\sigma_{750}(\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta})=0.03 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; $\sigma_{750}(\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{V}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta})=0.013 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (задание АААА-А20-120061990010-7).

Список литературы

1. Harwig, H. A. Electrical properties of the α , β , γ , and δ phases of bismuth sesquioxide / H. A. Harwig, A. G. Gerards // Journal of Solid State Chemistry. – 1978. – V. 26. – P. 265-274.
2. Type II $\text{Bi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{1.5+1.5x}$: a (3 + 3)-dimensional commensurate modulation that stabilizes the fast-ion conducting delta phase of bismuth oxide / Wind J., Auckett J. E., Withers R. L. [et al.] // Acta Crystallographica. – 2015. – V. B71. – P. 679-687.
3. Improved electrical properties of Nb doped $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ electrolyte for intermediate temperature SOFCs obtained by autocombustion method / Radojkovic A., Savic S. M., Pršic S. [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 583. – P. 278-284.



4. Phase stabilisation, chemical behaviour and protonic conductivity of vanadium doped Barium Indate for ITSOFC application / D. Tyagi, A. N. Shirsat, B. Saha, S. Varma // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 877. – P. 160298.

УДК 54-165.2

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ИСКАЖЕННОГО ШЕЕЛИТА

Левина А.А.^{1,2}, Михайловская З.А.^{1,2}, Буянова Е.С.^{1,2}

¹УрФУ, Екатеринбург, Россия

²ИГГ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: anastasia.levina@urfu.ru

Изучение сложных оксидов привело к открытию ряда материалов, представляющих интерес для химии твердого тела, физики конденсированных сред и материаловедения. Ряд из этих материалов представляет собой соединения типа шеелита с номинальной формулой ABO_4 , где А и В представляют собой катионы с большим разнообразием по степени окисления и размеру. Оксиды типа шеелита перспективны для возможного использования в качестве материалов для WLED (светодиод, излучающий белый свет), твердотельных лазеров и ионно-проводящих электрохимических систем (твердотельный оксидный топливный элемент, кислородные датчики и мембраны электрохимических устройств) [1]. Современные исследования зачастую посвящены твердым растворам и композиционным материалам на основе сложных оксидов ABO_4 , однако осталось еще много неисследованных областей.

Настоящая работа отражает результаты исследования особенностей реакционных процессов с установлением числа и состава фаз в системах $La(Bi)NbO_4 - CaMo(W)O_4$ при варьировании температуры, установлением кристаллической структуры новых соединений, их термодинамической устойчивости, реакционной способности, электрохимических характеристик.

Порошкообразные образцы были получены методом твердофазного синтеза с использованием стехиометрических количеств $CaCO_3$, La_2O_3 , Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , MoO_3 и WO_3 . Исходные композиции смешивали и нагревали при 500-1000 °С через каждые 100 градусов в течение 8 ч на каждой из стадий синтеза. После каждого нагревания образцы подвергали рентгенофазовому анализу (РФА).



В системах Ca-R-Nb-M-O (R=La, Bi, M=Mo, W) с соотношением металлических компонентов 1:1:1:1 на последних этапах синтеза формируются смеси фаз, состоящие из сложных оксидов типа ABO_4 ($CaMoO_4$ и $CaWO_4$ тетрагональной сингонии, пр. гр. $I41/a$, $BiNbO_4$ орторомбической сингонии, пр. гр. $Pnna$ и $LaNbO_4$ моноклинной сингонии, пр. гр. $I2/b$). Для уточнения областей существования обнаруженных соединений и соответствующих твердых растворов были получены образцы на основе вышеописанных фаз.

В серии $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ твердые растворы с моноклинной модификацией на основе $LaNbO_4$ (пр. гр. $I2/b$) ограничены составом с $x=0.3$, с триклинной модификацией на основе $BiNbO_4$ (пр. гр. $P-1$) находятся в диапазоне $0.775 \leq x \leq 1.0$. В средней области концентраций обе фазы присутствуют совместно. В серии $LaNb_{1-y}W_yO_{4+\delta}$ для концентрации $y=0.00-0.15$ найдена моноклинная фаза $LaNbO_4$ (пр. гр. $I2/b$), при увеличении содержания вольфрама до $y=0.20-0.30$ твердые растворы находятся в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I41/a$). На дифрактограммах большинства образцов обнаружены дополнительные рефлексы, появляющиеся при $y=0.10$ и выше, характерные для несоразмерно модулированной структуры, описанной для $LaNb_{0.92}W_{0.08}O_{4.04}$ в [2]. В системе $Ca_{1-x}La_xWO_{4+\delta}$ при содержании лантана $x=0.00-0.05$ существует фаза $CaWO_4$ (тетрагональная сингония, пр. гр. $I41/a$). При повышении содержания лантана образуются дополнительные фазы.

В ходе работы была проведена морфологическая характеристика, исследование элементного состава, уточнение параметров элементарной ячейки, оценка длин связей отдельных образцов. Электропроводность материалов была оценена методом импедансной спектроскопии. Выявлено, что среди изученных материалов наибольшими значениями электропроводности обладают $LaNb_{1-y}W_yO_{4+\delta}$. Полученные значения позволяют рассматривать данные материалы в качестве перспективных для применения в различных электрохимических устройствах.

Исследование выполнено в рамках гранта РФФИ № 20-73-10048.

Список литературы

1. Malavasi, L. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features / L. Malavasi, C. A. J. Fisher, M. S. Islam // Chemical Society Reviews. – 2010. – №39. – P. 4370-4387.
2. Li, C. Crystal structure and potential interstitial oxide ion conductivity of $LnNbO_4$ and $LnNb_{0.92}W_{0.08}O_{4.04}$ (Ln = La, Pr, Nd) / C. Li, R. D. Bayliss, S. J. Skinner // Solid State Ionics. – 2014. – №262. – P. 530–535.



VIII ISCEE

УДК 546.7

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ

Муравьев Д.В.¹, Слепцова А.Е.², Трусов Л.А.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о
материалах, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факуль-
тет, Москва, Россия

E-mail: denis2mur@gmail.com

Магнитотвёрдые материалы играют важную роль в современной технике: они используются для производства постоянных магнитов, магнитных лент для записи информации, а также разнообразных высокочастотных устройств. Поэтому их создание, исследование, а также улучшение свойств являются актуальной задачей современной науки.

Последнее время наиболее популярными магнитными материалами становятся оксидные материалы за счет своей относительно низкой себестоимости и химической стабильности. Существует не так много оксидных материалов, проявляющих магнитотвёрдые свойства при комнатной температуре. К таковым можно отнести ферриты некоторых переходных металлов, однако их коэрцитивная сила обычно не превышает 5 кЭ. Также магнитотвёрдые свойства проявляет $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, его H_C может достигать 20 кЭ, но синтез данного соединения представляет собой довольно сложный процесс, что делает его невыгодным для применения в промышленности.

Ещё одним видом магнитных материалов являются гексаферриты М-типа состава $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Me – Sr, Ba, Pb). Их коэрцитивная сила может достигать 6 кЭ. Известно, что частичное замещение железа в структуре гексаферрита на ионы других металлов позволяет варьировать магнитные свойства материала. Интересным является замещение атомов железа на марганец, так как марганец может существовать в структуре гексаферрита в различных степенях окисления [1], и, контролируя соотношение $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, можно варьировать магнитные свойства материала.

В данной работе были получены наночастицы гексаферрита стронция, легированных марганцем. Для достижения высокой степени замещения и нано размеров частиц было решено использовать стеклокерамический метод синтеза. Была получена стеклокерамика состава SrFe_{12} .



VIII ISCE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

$x\text{Mn}_x\text{O}_{19} \cdot 12\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ($x = 2, 4$). Выяснено, что в образцах стеклокерамики кристаллизуется несколько магнитных фаз: магнитотвёрдая, представляющая собой гексаферрит стронция, и магнитомягкая, являющаяся ферритом марганца. Наличие магнитомягкой фазы связано с переходом марганца в степень окисления +2, из-за чего Mn^{2+} стабилизируется в фазе феррита MnFe_2O_4 . Обработка стеклокерамики соляной кислотой приводит к получению порошков гексаферрита. Наибольшая коэрцитивная сила частиц составила 6.1 кЭ при степени замещения $x = 2$ и 7.6 кЭ при $x = 4$. Намагниченность насыщения лежит в пределах от 37.6 до 55.6 эме/г для $x = 2$ и от 26.6 до 40.5 эме/г для $x = 4$. Размеры частиц лежат в диапазоне от 14.7 до 300 нм. Также было показано, что данный метод перспективен для получения коллоидных растворов на основе полученных частиц.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-73-10129.

Список литературы

1. M. Okube, J. Yoshizaki, T. Toyoda, and S. Sasaki, "Cation distribution and magnetic structure of M-type $\text{BaTiMnFe}_{10}\text{O}_{19}$ examined by synchrotron X-ray and neutron studies", *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 49, no. 5, pp. 1433–1442, 2016, doi: 10.1107/S1600576716010591.

ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ В УСЛОВИЯХ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОДНОЙ СИСТЕМЫ

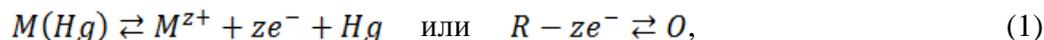
Немов В. А., Ткаченко Т. А.

Тихоокеанский государственный университет, 680042, Хабаровск,

ул. Тихоокеанская 136, e-mail: vnemo62@yandex.ru

Потенциодинамическая инверсионная вольтамперометрия (ПД ИВ) - высокочувствительный электрохимический метод, широко применяемый в аналитической и физико-химической практике [1,2]. Метрологические характеристики метода напрямую зависят от типа применяемого в работе индикаторного электрода. В аналитической практике ПД ИВ наибольшее распространение получил цилиндрический пленочный электрод, строгая теория для которого не разработана.

В настоящей работе рассматривается модель обратимого электродного процесса (1), не осложненного химическими реакциями в фазе электрода и растворе,



протекающего на цилиндрическом металлическом электроде в виде пленки жидкого металла толщиной ℓ_R ($0 < \ell_R < \infty$), покрывающей электропроводящую цилиндрическую подложку с радиусом r_S (Рис.1) при наложении линейно-меняющегося поляризующего напряжения.

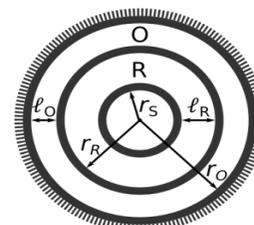


Рис.1. Физическая модель

Считаем, что в начале стадии электрорастворения вещество O равномерно распределено в цилиндрическом слое раствора толщиной

ℓ_O ($0 < \ell_O < \infty$), а вещество R в цилиндрическом слое жидкого электрода толщиной ℓ_R . Торец цилиндрического электрода изолирован от раствора. В гетерогенной системе величина тока рассчитывается по формуле (2) [2]

$$I = zFSq(r, t)|_{r_S} = P_{III}^R S C_R^0 \Psi = \sqrt{z^3 F^3 w D_R / RT S C_R^0} \Psi, \quad (2)$$

где z – число электронов, участвующих в реакции; F – постоянная Фарадея; $q(r, t)$ – поток вещества; r_S – граница раздела фаз; r – радиальная координата; D_R и D_O – коэффициенты диффузии веществ R и O ; Ψ – сложная функция, характеризующая форму вольтамперной кривой, соот-



ветственно, при линейной, сферической или цилиндрической диффузии.

Для нахождения функции Ψ и величины потока $q(r,t)|_{r_S}$ сформулирована и решена методом конечных разностей краевая задача в виде системы уравнений в частных производных и начальных и граничных условий. Решение получено в виде сеточной функции. На основе сеточного разбиения и СЛАУ составлена программа расчета концентрационных профилей и потоков вещества. При проведении расчетов принималось: $\rho_{1/2} = 5$; $D_R = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $D_O = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $C_R^0 = 1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$; $z = 1$; $T = 300 \text{ К}$; $F = 96485,34 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; $S = 1 \text{ м}^2$. При этом радиус подложки цилиндрического электрода r_S принимался 100 мкм, толщина рабочего цилиндрического слоя электрода до 10 мкм, а цилиндрического слоя раствора до 50 мкм. Из зависимостей $\Psi_{\text{цил}}$ от потенциала поляризации ρ (времени) следует, что толщина цилиндрического слоя ℓ_R оказывает существенное влияние на высоту пика ($\Psi_{\text{цил}}$), потенциал пика ($\rho_{\text{п}} = zFE_{\text{п}}/RT$) и ширину полупика ($\beta_{1/2} = zFb_{1/2}/RT$), представленных в безразмерном виде. Из зависимости $\Psi_{\text{цил}}^{\text{max}}$ от ℓ_R при различных r_S и $\alpha = (\ell_O \sqrt{D_R}) / (\ell_R \sqrt{D_O}) = 1$ установлено, что при одновременном росте толщин слоев электрода ℓ_R и раствора ℓ_O значение Ψ_{max} стремится к предельному значению $\Psi_{\text{max}} = 0,452$ для полубесконечной линейной диффузии, обсуждавшемуся ранее независимо Шевчиком [1] и Рэнделсом [1]. При $r_S \rightarrow \infty$ значения Ψ_{max} для симметричной цилиндрической диффузии приближается к соответствующему для линейной диффузии. При r_S порядка 1 мм отличие $\Psi_{\text{цил}}^{\text{max}}$ от $\Psi_{\text{пл}}^{\text{max}}$ составляет менее 1%.

Зависимости Ψ_{max} от r_S/ℓ_R при различных комбинациях ℓ_R и ℓ_O для цилиндрической диффузионной системы показывают, что при росте ℓ_R (от 4 мкм до 32 мкм при $\ell_O = 16$ мкм) наблюдается значительное увеличение Ψ_{max} (от 0,168 до 0,428, т.е. \approx в 2,5 раза). При росте ℓ_O (от 1 мкм до 32 мкм при $\ell_R = 8$ мкм) наблюдается незначительное увеличение Ψ_{max} (от 0,256 до 0,296, т.е. \approx в 1,15 раза).

Зависимость Ψ_{max} от радиуса подложки наиболее заметна (достигает 90% от предельного значения) в диапазоне $r_S \in [0; 4\ell_R]$. При дальнейшем росте r_S характер изменения Ψ^{max} приближается к таковому для линейной диффузии и отличается от нее не более чем на 1% уже при $r_S = 50\ell_R$.

На основании проведенных расчетов выполнена аппроксимация зависимости Ψ_{max} от относительной толщины пленки электрода $x = \ell_R/r_S$ функциями $\arctg(x)$ и $y(x) = e^x/(1+e^x)$

$$\Psi_{\text{цил}}^{\text{max}}(r_S, \ell_R, \ell_O, \rho_{1/2}, \sigma) = \Psi_{\text{лин}}^{\text{max}}(\ell_R, \ell_O, \rho_{1/2}, \sigma) \cdot (0,5 + 0,4 \arctg(0,1 - 1,6 \cdot \lg(\ell_R/r_S))) + \Psi_0^{\text{max}}(\ell_R, \ell_O, \rho_{1/2}, \sigma) \cdot (0,5 - 0,4 \arctg(0,1 - 1,6 \lg(\ell_R/r_S))), \quad (3)$$



VIII ISCSCE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и

Молодежная школа по радиоэкологии

где $\Psi_{\text{лин}}^{\text{max}}$ – значение $\Psi_{\text{цил}}^{\text{max}}(r_S, \ell_R, \ell_O, \rho_{1/2}, \sigma)$ при $r_S \rightarrow \infty$, а Ψ_0^{max} – значение $\Psi_{\text{цил}}^{\text{max}}(r_S, \ell_R, \ell_O, \rho_{1/2}, \sigma)$ при $r_S \rightarrow 0$. Формула (3) аппроксимирует расчетные кривые в диапазоне отношений ℓ_R / r_S от 0,01 до 100 с погрешностью не более 0,7%. Во втором варианте аппроксимации погрешность снижается до 0,1%.

Список литературы

1. Выдра, Ф. Инверсионная вольтамперометрия / Ф. Выдра, К. Штулик, Е. Юлакова; пер. с чешск. В. А. Немова. – Москва: Мир, 1980. – 278с.
2. Немов, В. А. Моделирование диффузионно-контролируемого массопереноса в системе электрод-раствор при потенциостатической поляризации межфазной поверхности. Общие и частные краевые условия / В. А. Немов // Вестник ТОГУ. – 2014. – №1(32). – С. 27–36.

УДК 546.03

МАГНИТОТВЕРДЫЕ ЧАСТИЦЫ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ИОНАМИ ХРОМА И МАРГАНЦА

Слепцова А.Е.¹, Трусов Л.А.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: sleptsovaanastasia@gmail.com

Гексаферриты М-типа являются наиболее крупнотоннажным материалом для магнитной индустрии благодаря своей высокой химической стабильности и низкой себестоимости. Для расширения их практического применения необходимо увеличение коэрцитивной силы гексаферрита. Добиться этого возможно частичным замещением атомов железа на другие ионы, например, на хром или марганец. Однако получение гексаферритов с высокой степенью замещения затруднено. Основной проблемой является одновременное выполнение двух условий: (1) контролируемое получение однофазного материала с высокими степенями замещения железа на другие ионы; (2) сохранение размеров частиц в однодоменной области (менее 700 нм), где достигается максимум коэрцитивной силы. Поэтому, целью данной работы является получение однодоменных частиц гексаферрита стронция, легированного хромом и марганцем, и исследование их магнитных свойств.



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

Методом самовозгорания цитратно-нитратного расплава были получены пористые прекурсоры составов $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0 - 8$). Размеры полученных частиц лежат в интервале от 400 до 600 нм, то есть частицы остаются в однодоменной области даже при температуре отжига 1200°C . Замещение ионов железа на Cr и Mn приводит к падению намагниченности насыщения, что ведет к росу коэрцитивной силы материала. Так, коэрцитивная сила гексаферрита, легированного хромом, растет с 6 до 13.5 кЭ при $x = 0 - 5$, а далее резко падает. При легировании марганцем коэрцитивная сила гексаферрита, полученного отжигом при 900°C , возрастает до 9.9 кЭ при $x = 8$. Однако с увеличением температуры отжига происходит падение коэрцитивной силы. Согласно данным РФА, образец $x = 8$, полученный отжигом при 1200°C , имеет примесь феррита марганца. Вероятно, высокая температура отжига ведет к переходу марганца в степень окисления $2+$, вследствие чего преимущественно образуется фаза феррита.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-53-12002.



VIII ISCE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

УДК 539.194

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КОНТРАСТИРОВАНИЯ ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Zn(II)

Короченцев В.В., Чех А.С., Вовна В.В.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

e-mail: korochentsev.vv@dvfu.ru

Методами экспериментальной (фотоэлектронная ультрафиолетовая и рентгеновская) и теоретическими (DFT и OVGf) спектроскопии исследованы электронное строение бис-β-дикетонатов Zn(II) с различными заместителями в α-положении (S) и β-положении (CF₃, C₆H₅, O(CH₃)₃).

Замещение в комплексе Zn(acac)₂ одного атома O на S приводит к существенному изменению электронной структуры хелатных циклов, симметрия комплекса с D_{2d} снижается до симметрии до C₂. Наблюдается преобладание порядка связи P(ZnS) над над P(ZnO), для сопряженных связей P(Cγ–Cβ2) > P(Cβ1–Cγ). В верхние заполненные МО π₃, π₂, n- и σSO имеют преобладающий вклад орбитали S_{3p}, в n⁺ - и π₁- орбитали O_{2p}.

Замещение группы CH₃ на CF₃ приводит к стабилизации МО, локализованных на хелатных циклах на 0.7–0.8 эВ, что обусловлено положительным молекулярным потенциалом CF₃ групп и поляризацией электронной плотности хелатных циклов.

Для точного отнесения полос фотоэлектронных спектров осуществлялось контрастирование УФЭ спектров (расчет второй производной). Также на энергетическую шкалу нанесены МО, энергии которых получены расчетными методами DFT (цветом показаны вклады орбиталей каждого атома в %) и OVGf.

В начале спектра (рис.1) наблюдается широкий максимум 1, обусловленный вкладами шести ВЗМО в том числе π₃ хелатного цикла. Высокая интенсивность полосы обусловлено близким расположением вышеперечисленных МО. Следом идёт выраженный максимум 2 с энергией 9.08 эВ, обусловленный в большей степени вкладом n- МО в силу малого относительного сечения фотоионизации атомов серы. Перегиб 2' и интенсивный максимум 3 обусловлены МО заместителя и орбиталью n⁺ с расчётной энергией Кона-Шэма 10.49 эВ. Максимум 4 представляет собой вклады орбиталей заместителя bz(MeO)₃ и хелатную n⁺. Интенсивности данных

пиков обусловлены большим сечением фотоионизации атомов кислорода. Следующий интенсивный широкий максимум 5 и его перегибы (5', 5'') обусловлены в основном МО заместителя.

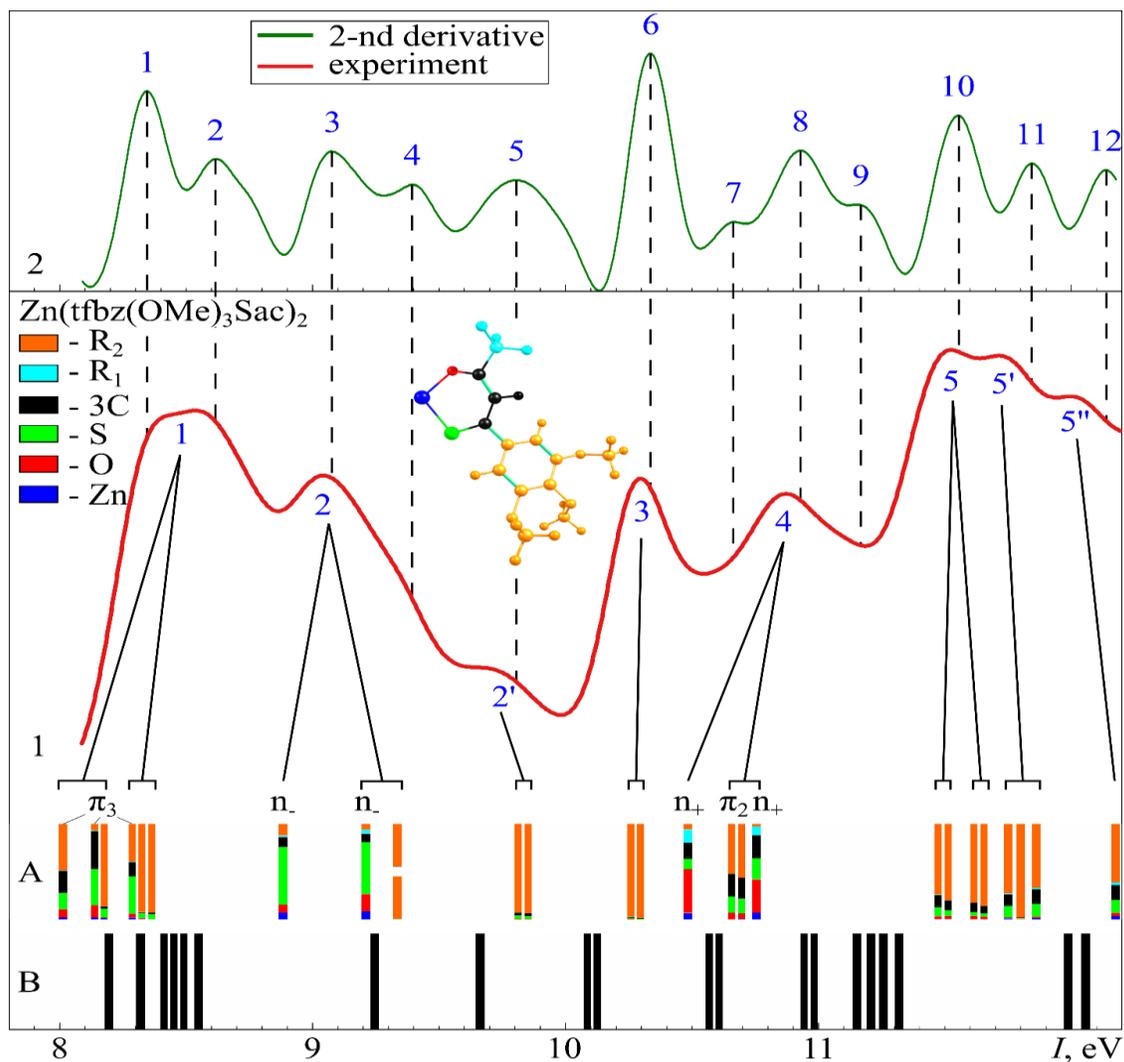


Рис.1 He (I) спектр $Zn(tfbz(OMe)_3Sac)_2$. - 1), контрастированный -2). Энергии МО расчет методом DFT -A), методом OVGf - B).

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и образования РФ № 0657-2020-0003

Список литературы

1. V.I. Vovna, A.S. Chekh, V.V. Korochentsev, Journal of Molecular Structure. **2021**, 1223, 128815



VIII ISCE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

УДК 537.622+620.197+621.793

Fe-, Ni-СОДЕРЖАЩИЕ СЛОИ НА ТИТАНЕ. ПОЛУЧЕНИЕ, СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Адигамова М.В.¹, Лукьянчук И.В.¹

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальне-
восточного отделения Российской академии наук,*

пр-т 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия

e-mail: adigamova@ich.dvo.ru

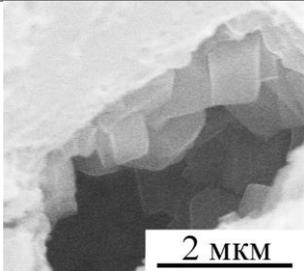
Метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО – электрохимическое окисление поверхности металлов и сплавов в водных растворах электролитов при напряжениях искрения и микродуг) позволяет получать на обрабатываемом материале поверхностные керамикоподобные структуры разнообразного химического состава, обладающие различными функциональными свойствами, например, магнитными. Одним из подходов получения методом ПЭО магнитоактивных композиций является использование электролитов, содержащих коллоидные частицы гидроксидов железа, никеля или кобальта [1].

В докладе будут приведены данные по формированию композитов «Fe+Ni-содержащий ПЭО-слой/титан», исследованию их состава, строения и магнитных свойств. Для формирования оксидных слоёв на сплаве титана ВТ1-0 был приготовлен базовый водный РВW-электролит ($\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{WO}_4$), в который дополнительно вводили $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Соотношение концентраций металлов в электролите составляло $C_{\text{Fe}}/C_{\text{Ni}}=3:1$. После введения в щелочной РВW-электролит (рН ~11) солей железа и никеля в результате процессов гидролиза в объеме раствора самопроизвольно образовывалась суспензия (рН ~9), содержащая отрицательно заряженные коллоидные частицы гидроксидов этих металлов.

В течение 5-15 мин были сформированы покрытия толщиной от 12 до 22 мкм. При этом элементный состав поверхностных слоев, определенный с помощью микрозондового рентгено-спектрального анализа, отличается незначительно. Усредненные концентрации железа, никеля и титана в покрытиях составляют 6.1, 2.2 и 3.5 ат.%, соответственно. Согласно данным РФА, все образцы содержат титан и диоксид титана в модификациях анатаз и рутил. На рентгенограммах покрытия, полученного в течение 5 мин, дополнительно обнаружены пики Fe^0 .

На дне и стенках пор покрытий присутствуют кристаллоподобные микрообразования (кристаллиты), в составе которых повышены концентрации Fe, Ni и Ti (таблица 1). Недостаток кислорода для образования оксидов позволяет считать, что металлы электролита и подложки находятся в составе кристаллитов преимущественно в восстановленном состоянии. Микроразмерные образования в этом случае могут представлять собой сложные химически неоднородные системы, например, би- или монометаллические ядра (Fe+Ni, Fe или Ni), окруженные оксидно-гидроксидной оболочкой, или любые другие гетерофазные системы.

Таблица 1. Элементный состав отдельных составляющих поверхности, определённый с помощью энергодисперсионного анализа

Кристаллиты в поре	$t_{\text{ф}}$, мин	Объект	C, ат. %							
			C	O	Na	P	Ti	Fe	Ni	W
	5	Поверхность	10.7	56.6	3.3	7.4	5.8	11.3	3.8	1.1
		Кристаллиты	3.9	19.1	1.1	1.7	19.7	33.7	20.6	0.3
	10	Поверхность	13.0	56.6	3.1	7.2	5.5	9.6	3.9	1.1
		Кристаллиты	1.2	13.8	2.5	1.8	9.4	40.5	30.5	0.3
	15	Поверхность	10.8	57.8	4.3	7.6	3.7	10.7	3.9	1.0
		Кристаллиты	8.5	18.9	2.3	1.7	13.2	20.7	34.2	0.4

Все полученные композиты при 300 К относятся к магнитомягким материалам (коэрцитивная сила $H_c < 59$ Э) (рис. 1). Уменьшение температуры до 2 К приводит к увеличению H_c композитов до 496-679 Э.

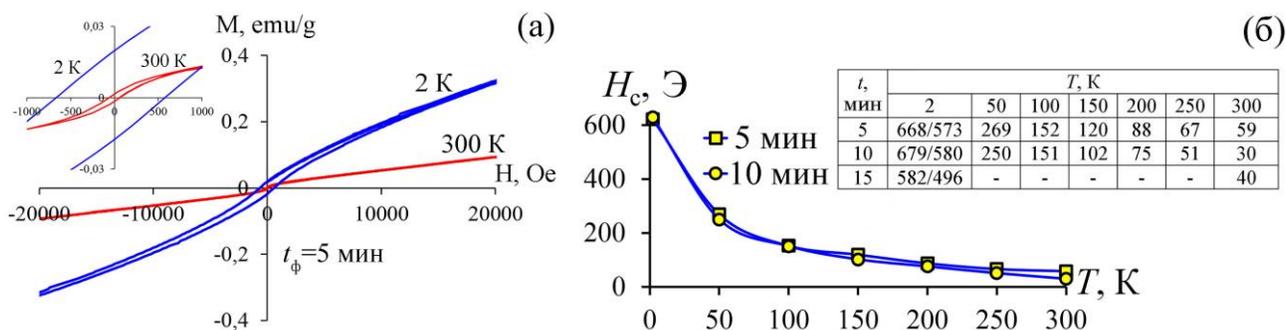


Рис. 1. Кривые намагничивания образца (а) и коэрцитивная сила ПЭО-покрытий (б)

При 2 К за магнитные свойства композитов отвечают микрообразования, локализованные в порах покрытий. Изменение в их составе с увеличением времени формирования до 15 мин приводит к уменьшению значений коэрцитивной силы. При 300 К основной вклад в магнитные свойства композитов вносит массив покрытий.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2021-0003.



Список литературы

1. Peculiarities of Magnetic States of Iron-Cobalt Coatings Formed on Aluminum by Plasma Electrolytic Oxidation / P. Kharitonskii, V. Rudnev, E. Sergienko. [and el]. // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2018. – V. 31. – № 6. – P. 1933-1940.

STABLE FERROFLUIDS BASED ON CHROMIUM-SUBSTITUTED HEXAFERRITE NANOPARTICLES WITH ENHANCED COERCIVITY

Sleptsova Anastasia¹, Duan Jingtong^{1,2}, Gorbachev Evgeny^{1,2}, Trusov Lev^{2,3}

¹*Faculty of Materials Science, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

²*Faculty of Materials Science, MSU-BIT University, Shenzhen, China*

³*Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

e-mail: trusov@inorg.chem.msu.ru

Stable colloids of magnetically hard hexaferrite nanoparticles attract a lot of attention today. In contrast to conventional ferrofluids of superparamagnetic nanoparticles each hexaferrite particle carries a high permanent magnetic moment and acts as a tiny magnet whose position and orientation can be controlled by external magnetic fields. This results in a plenty of distinctive properties including spontaneous magnetic ordering and very fast and sensitive magneto-optical response. Furthermore, the colloidal particles are a good basis for creation of various magnetic composites, e.g., exchange-coupled ones, and they are convenient building blocks for creating of various magnetic nanostructures, films, and coatings [1-3].

In this work, we describe a strategy for producing the colloidal hexaferrite nanoparticles with record-high coercivity. The method is based on the glass-crystallization route, in which the magnetic particles are formed within the borate glass matrix during the devitrification. We describe the way to obtain chromium-substituted nanoparticles, which can be further extracted and stabilized in aqueous colloids. The diameter of the colloidal particles can be tuned in the range of 20 – 80 nm, and the resulting coercivity varies from 4200 to 9800 Oe, respectively. The saturation magnetization of the particles is 30 – 40 emu/g. The reported values correspond to the highest coercivity/size ratio for hexaferrite nanoparticles to date. The colloids can be used in various fields, e.g., producing of durable magnetic recording media, electromagnetic wave shielding and magnetic force microscopy tips. Also, the nano-



magnets are required for magneto-mechanical microsystems and magnetically self-assembled nanostructures.

This work was funded by the Russian Science Foundation, Grant No. 20-73-10129.

References

1. Stable colloidal solutions of strontium hexaferrite hard magnetic nanoparticles / L. A. Trusov, A. V. Vasiliev, M. R. Lukatskaya [et al.]. // Chemical Communications. – 2014. – 50. – С. 14581-14584.
2. Rotational dynamics of colloidal hexaferrite nanoplates / A. A. Eliseev, A. A. Eliseev, L. A. Trusov [et al.]. // Applied Physics Letters. – 2018. – 113. – 113106.
3. Tunable order in colloids of hard magnetic hexaferrite nanoplatelets / Ar. A. Eliseev, L. A. Trusov, E. O. Anokhin [et al.]. // Nano Research. – 2021. – URL: <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3572-z>.

УДК 543

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА КЛАСТЕРНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПРОРЫВА ЗАКАЧИВАЕМЫХ ВОД В НЕФТЕДОБЫВАЮЩИХ СКВАЖИНАХ

Трухин И.С., Задорожный П.А., Суховерхов С.В.

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159д, 690022

truhin.ivan.91@gmail.com

Одной из важнейших проблем при добыче нефти является увеличение обводненности скважиной продукции, которая является одним из важнейших показателей, определяющих величину затрат на добычу. Главным источником обводнения, как правило, является прорыв нагнетаемой воды, используемой при добыче нефти методом заводнения. Идентификация источника поступления воды в продукцию добывающей скважины является сложной и важной задачей, позволяющей предпринять корректные и своевременные меры по ограничению водопритоков [1]. В настоящее время наиболее популярными методами исследования циркуляции флюидов в пласте являются трассерные исследования. Они позволяют получить представление



VIII ISCCE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и Молодежная школа по радиоэкологии

о процессах, протекающих в пласте, однако требуют значительных материальных и временных затрат [2]. Важной частью разработки нефтяных месторождений является контроль химического состава попутно добываемых вод, который регулярно проводится большинством нефтедобывающих предприятий. В данной работе предлагается способ обнаружения и расчета количества закачиваемой воды в продукции добывающих скважин на основе информации о химическом составе воды при помощи метода кластерного анализа. Кластерный анализ позволяет выявить динамику поступления закачиваемой воды на основе изменения статистического расстояния между закачиваемой и попутнодобываемой водой за определенный промежуток времени. Состав пластовых вод нефтяных месторождений изменяется в процессе добычи вследствие взаимодействия с породой пласта, поступления чужеродных вод с соседних горизонтов, таким образом, сложно установить химические параметры условно чистой пластовой воды месторождения до начала прорыва. Преимуществом метода кластерного анализа является отсутствие необходимости в обучающей выборке, что позволяет идентифицировать прорыв закачиваемой воды в динамике, и не требует точной информации о химическом составе «исходной» пластовой воды данного месторождения.

Апробация данного метода была выполнена на примере двух нефтедобывающих платформ проекта «Сахалин-2». Кластерный анализ проводился на основе исследований химического состава попутно добываемой и закачиваемой воды за несколько лет добычи. В качестве статистических характеристик использовались следующие параметры воды: pH, общая минерализация, концентрация Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Fe^{3+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , SO_4^{2-} .

Кластерный анализ проводили методами иерархической кластеризации и k-средних. Возможностью метода k-средних является разделение образцов на заданное количество кластеров с последующим сравнением средних значений переменных в каждом кластере. Это позволило подтвердить поступление именно закачиваемой воды путем разделения образцов попутно добываемой и закачиваемой воды на три кластера с установлением третьей промежуточной группы вод, соответствующей их смеси, в случае если большинство средних значений параметров данной группы вод занимают промежуточное положение. Метод k-средних подтвердил поступление закачиваемых вод в продукцию добывающих скважин, поэтому стало возможным установить наиболее «чистые» образцы попутно добываемой воды и рассчитать относительное содержание закачиваемой воды в промежуточных образцах смеси методом иерархического кластерного анализа на основе статистических дистанций между образцами. В результате при



помощи метода кластерного анализа были обнаружены прорывы закачиваемой воды в ряде скважин исследуемого месторождения, рассчитана динамика поступления вод в течение заданного промежутка времени.

Список литературы

1. Диагностика и ограничение водопритоков / Бейли Б., Крабтри М., Тайри Д. [и др.]. // Нефтегазовое обозрение. – 2001. – № 1. – С. 44–67.
2. Water tracers in oilfield applications: Guidelines / Serres-Piole C., Preud'homme H., Moradi-Tehrani N. [и др.]. // J. Pet. Sci. Eng. – 2012. – Vol. 98–99. – P. 22–39.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер государственного задания 0265-2019-0002, с использованием оборудования ЦКП ДВЦСИ ИХ ДВО РАН. На разработанный способ получен патент РФ № 2743836.

УДК 53, 54

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, СИНТЕЗИРОВАННОЙ С ПОМОЩЬЮ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Самардак В.Ю.¹, Белов А.А.^{1,2}, Азон С.А.^{1,2}, Самардак А.Ю.¹, Огнев А.В.¹

¹ДВФУ, лаборатория плёночных технологий, Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

e-mail: samardak_vy@dvfu.ru

Неодимовые магниты ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Они обладают лучшими на данный момент магнитными характеристиками. Технологические возможности позволяют изготовить магниты практически любых размеров и форм. Это позволило создать мощные и компактные электродвигатели, качественные микрофоны и динамики, высокоскоростные считывающие устройства, сверхмощные подъёмные механизмы и другое электротехническое и бытовое оборудование [1].

Для исследования были получены две серии образцов цилиндрического типа: диаметр 10.3 мм, высота 3-4 мм (таблица 1) с разной температурой спекания.

Таблица 1 Перечень образцов и режимы их консолидации.

Серии образцов	Наименование образцов	ТИПС, °С	РИПС, МПа	Характеристика тока, Имп/паузы (длительность)
Кристаллический порошок	КП-700	700	50	12/2 (39.6 мс / 6.6 мс)
	КП-800	800		
	КП-900	900		
	КП-1000	1000		
Аморфный сплав	АС-600	600		
	АС-700	700		
	АС-800	800		

Установлено, что при спекании образцов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ керамик, состоящих из крупных блоков, повышение частоты импульсов тока усиливает динамику процессов спекания и уплотнения, что уменьшает количество крупных дефектов, микротрещин и пор во всем объеме. По результатам исследования магнитных свойств была изучена зависимость магнитных характеристик образцов от температуры спекания (рисунок 1). Для образцов, полученных из аморфного сплава, значения коэрцитивной силы, остаточной намагниченности и намагниченности насыщения практически не зависят от температуры спекания. В свою очередь у образцов из кристаллического порошка эти характеристики заметно уменьшаются с увеличением температуры спекания. Коэрцитивная сила падает более чем в 4 раза – с 8100 до 1800 Э.

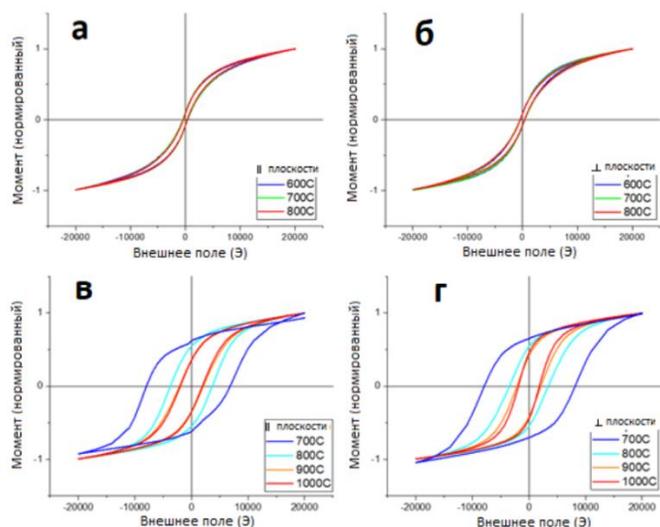


Рисунок 1 – Петли магнитного гистерезиса, показывающие зависимость магнитных характеристик от температуры спекания керамики.



VIII ISCCE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и Молодежная школа по радиоэкологии

а – аморфный сплав, поле направлено параллельно оси плоскости керамики, б – аморфный сплав, поле направлено перпендикулярно оси плоскости керамики, в – кристаллический порошок, поле направлено параллельно оси плоскости керамики, г – кристаллический порошок, поле направлено перпендикулярно оси плоскости керамики

Анализ зависимости магнитных характеристик образцов от угла прикладываемого внешнего магнитного поля показал, что наибольшие изменения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности у образцов, полученных при 700 °С из кристаллического порошка, при остальных температурах изменения магнитных параметров незначительны. Образец, полученный при 1000 °С, показывает возросшую остаточную намагниченность в поле, приложенном перпендикулярно плоскости образца.

Электронно-микроскопическими и магнитными исследованиями установлено, что образцы, полученные с использованием измельченного кристаллического порошка, обладают слабой анизотропией при температуре спекания 700 °С. Магнитные свойства образцов из кристаллического порошка проявляют высокую зависимость от температуры спекания. С повышением температуры спекания коэрцитивная сила уменьшается в 4 раза.

Список литературы

1. Микипорис Ю.А. Улучшение экологических показателей автомобильных двигателей электромагнитной обработкой топлива [Текст]: учебное пособие для вузов / Ю.А. Микипорис. - Ковров: КГТА, 2008 – 168 с.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 19-72-20071).

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАФТОРИДА НАТРИЯ-ИТТРИЯ, ДОПИРОВАННОГО ТУЛИЕМ И ИТТЕРБИЕМ

Ху Биин

Факультет наук о материалах, Университет МГУ-ППИ, Шэньчжэнь, КНР

Сейчас солнечные батареи широко используются по всему миру. Одна из проблем солнечных батарей заключается в том, что они поглощают только часть солнечного излучения, при этом большая часть солнечной энергии теряется. Для повышения коэффициента полезного действия батарей предлагается использовать материалы, которые поглощают низкоэнергетическое



ИК-излучение и испускают видимый свет, который может поглощаться солнечным элементом. Такое явление называется ап-конверсией.

Ап-конверсионный материал поглощает 2 или 3 фотона некоторых энергий и испускает один фотон, который обладает большей энергией, чем поглощенные фотоны. Неорганические материалы, способные к преобразованию фотонов с повышением частоты, часто содержат ионы элементов d-блока или f-блока. Самые распространенные и эффективные материалы для ап-конверсии, которые используются сегодня, представляют собой инертную матрицу оксидов или фторидов металлов, допированную люминесцентными ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), например, парами Yb/Tm и Yb/Er.

Целью работы было получение бета-модификации тетрафторида натрия-иттрия, допированного ионами тулия и иттербия с ап-конверсионными свойствами методом химического осаждения из раствора металлоорганических соединений.

На первом этапе работы были синтезированы пентафторпропионаты металлов, затем из их растворов в изопропанолу получили гели с помощью добавления диглима (диметилового эфира диэтиленгликоля). После разложения гелей и последующего отжига образовались фториды $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.18}\text{Tm}_{0.02}\text{F}_4$.

По результатам термоанализа полученные пентафторпропионаты имеют состав $\text{Y}(\text{pfp})_3(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$, $\text{Y}(\text{pfp})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Na}(\text{pfp})(\text{H}_2\text{O})_{0.9}$ и $\text{Tm}(\text{pfp})_3(\text{H}_2\text{O})_{0.81}$.

Для выбора температуры разложения геля был выполнен его термогравиметрический анализ. На первой стадии проводили разложение геля при температуре 350-400°C с образованием аморфного тетрафторида натрия-иттрия, а на второй — отжиг в течение часа в атмосфере воздуха при температуре 400°C или 500°C.

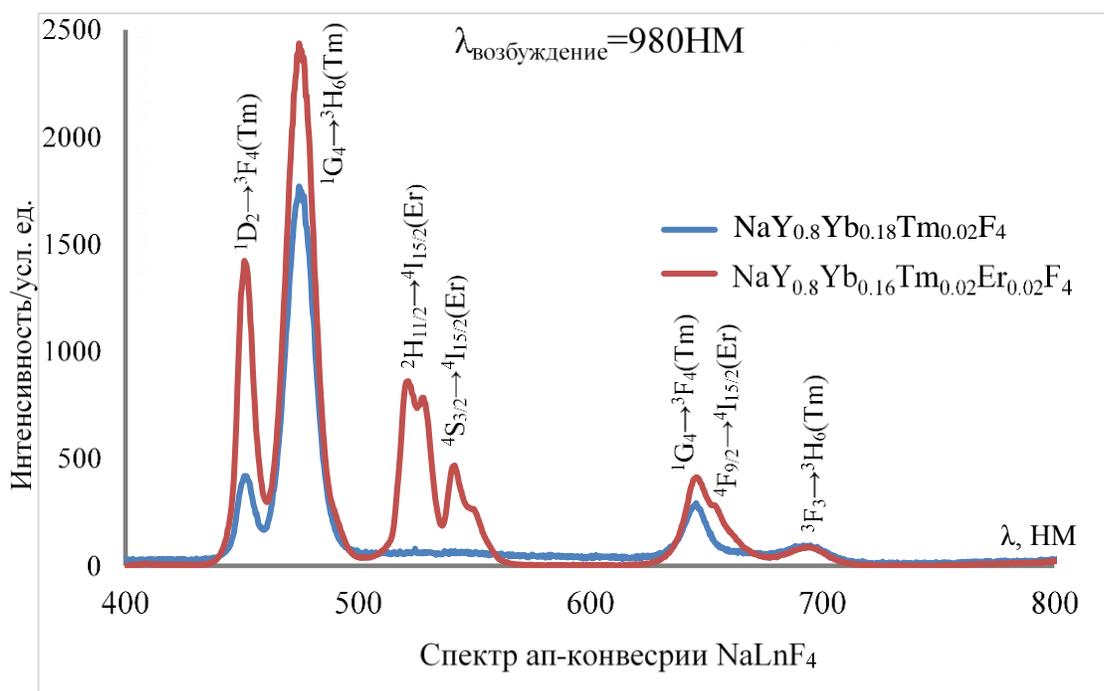
Готовили два типа гелей с соотношениями металл : лиганд 1:2 и 1:1 и проводили отжиг при 400°C и 500°C. Рентгенофазовый анализ показывает, что основным продуктом является β - NaLnF_4 , при этом более высокая температура отжига приводит к увеличению кристалличности продукта.

Существует несколько способов повысить количество β - NaLnF_4 . Первый способ — отжиг при более высокой температуре, благодаря термодинамической устойчивости β -модификации. Но при более высокой температуре необходимо учитывать возможность образования оксофторида, поэтому мы проводили отжиг при температуре 600°C в аргоне. Результаты рентгенофазо-

вого анализа показывают, что при этом условии произошло незначительное увеличение количества β -NaLnF₄, и не образовались оксофториды.

Второй способ — это приготовление состава с избытком пентафторпропионатом натрия. По данным литературы фторид натрия и β -NaLnF₄ образуют низкоплавкую эвтектику с температурой плавления около 650°C. Поэтому мы решили вдвое увеличить количество натрия, для того чтобы отжигом эвтектического состава получить β -NaLnF₄. В результате нам удалось получить чистый β -NaLnF₄, без примесей α -NaLnF₄, таким образом поставленная цель была достигнута.

При облучении инфракрасным лазером полученные порошки с тулием испускают синий свет. На спектре испускания люминесценции присутствуют линии в синей и красной областях.





ХРОМАТОГРАФИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ

Цветнов М.А., Моргун Н.П., Кондриков Н.Б.

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

e-mail: tsvetnov.ma@dvfu.ru

Эффективное разделение веществ достигается в хроматографических методах за счёт процессов распределения компонентов между двумя не смешивающимися фазами. В последнее время в качестве неполярных сорбентов всё чаще применяют углеродные материалы [1-3]. К углеродным сорбентам, применяемым в жидкостной хроматографии, предъявляются довольно жёсткие требования. Удельная поверхность должна быть не больше 100 – 120 м²/г, что обеспечивает завершение процесса за разумное время, и доступной, т.е. с незначительной долей мелких и труднодоступных пор, чтобы восстановление сорбционной емкости протекало быстро.

Целью настоящей работы явилось исследование хроматографических процессов аминокислот: тирозина и гистидина и бензойной кислоты на углеродных сорбентах различной пористой структуры для определения условий их разделения.

Нами использовались колонки из нержавеющей стали длиной 50 и 100 мм и внутренним диаметром 6 мм, хроматограф Shimadzu LC – 5A со спектрофотометрическим детектором SPD – 2A и самописцем КСП – 4. Ввод пробы производился вручную с помощью петли дозатора на 34 мкл. Скорость подачи элюента варьировали в интервале 0,2 ÷ 1,0 мл/мин.

В качестве неподвижных фаз были взяты углеродные порошкообразные материалы марки: А-4, SiC, ПМ – 15 и углеродная ткань ТМ-4. Параметры пористой структуры используемых сорбентов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры пористой структуры сорбентов

Образец	Удельный объем пор, см ³ /г				R, нм	Sуд, м ² /г
	V _Σ	V _{ми}	V _{ме}	V _{ма}		
ТМ-4	0,171	0,147	0,024	-	0,60	20
SiC	-	-	-	-	-	69
А-4	0,35		0,36		20	60
ПМ - 15	0,78				148	14

Элюентами служили: дистиллированная вода и 0,1 н К₂SO₄ в смеси ацетонитрил/вода (40/60 по объему).

Нами были получены зависимости высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) от объёмной скорости элюента (вода или вода - ацетонитрил) для бензойной кислоты, тирозина и L - гистидина и вычислены коэффициенты уравнения Ван – Деемтера. Коэффициенты разделения тирозина и гистидина при элюировании H₂O на различных образцах и рассчитанные непосредственно по экспериментальным временам удерживания (R_S (1)) и с учетом числа теоретических тарелок (R_S (2)) приведены в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициенты разделения R_S тирозина и гистидина.

V, мл/мин	А – 4, L = 100 мм		ТМ – 4, L = 50 мм		SiC, L = 50 мм	
	R _S (1)	R _S (2)	R _S (1)	R _S (2)	R _S (1)	R _S (2)
0,3	0,558	0,288	0,424	0,198	0,083	0,044
0,4	0,5	0,225	0,347	0,198	-0,15	-0,115
0,5	0,075	0,078	0,295	0,222	-0,053	-0,034
0,6	0	0	0,28	0,186	0,077	0,045
0,7	0	0	0,298	0,21	0,083	0,058
0,8	-0,095	-0,123	0,225	0,142	-0,1	-0,083
0,9	0,244	0,246	0,308	0,176	0	0
1,0	0,2	0,271	0,328	0,157	0,125	0,074

L – длина колонки

Как видно из данных таблицы 2, лучшие коэффициенты разделения достигаются при низких (0,3 – 0,5 мл/мин) или высоких (0,8 – 1,0 мл/мин) скоростях потока. По гидродинамическим соображениям низкие скорости потока предпочтительнее. Коэффициент разделения тирозина и бензойной кислоты при элюировании водой максимален при скорости 0,6 мл/мин для сорбентов А-4, SiC, а на сорбенте ПМ-15 он имеет тенденцию к уменьшению с увеличением скорости потока. В случае использования водно- ацетонитрильного элюента для тех же веществ, на образце ПМ - 15 наибольшее значение коэффициента разделения наблюдается при скорости 0,6 мл/мин, а на SiC более предпочтительны скорости 0,4 или 0,9 мл/мин, для А- 4 – только малые скорости (до 0,4 мл/мин). Расчёты для гистидина и бензойной кислоты на адсорбенте А-4 в водной среде показали, что скорость должна находиться в пределах 0,5 – 0,6 мл/мин.

Список литературы

1. P. Chambault. Ion-pair chromatography on a porous graphitic carbon stationary phase for the analysis of twenty underivatized protein amino acid / P. Chambault, K. Petritis, C. Elfakir, M. Dreux. // J. Chromatography A., 2000.- V. 870. – P. 245-254.
2. V. Frattini. Histamine and histidine determination in tuna fish samples using high – performance liquid chromatography / V. Frattini, C. Lionetti // J. Chromatography A., 1998.- V.809.- P. 241-245p.



3. E. Peyrin. Retention behavior of D,L- dansyl- amino acids on a human serum albumin chiral stationary phase: effect of a mobile phase modifier / E. Peyrin , Y.C. Guillaume, N. Morin, C. Guinchard // J. Chromatography A., 1998.- V. 808. P. 113-120.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАФТОРИДА НАТРИЯ-ИТТРИЯ, ДОПИРОВАННОГО ГАДОЛИНИЕМ, ЭРБИЕМ И ИТТЕРБИЕМ

Чай Хаоян, Гребенюк Д. И.

*Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэне, факультет наук о материалах, Шэньчжэнь,
КНР*

Кремниевые элементы в настоящее время играют важную роль в получении электрической энергии из солнечного света. Однако кремний может поглощать только часть солнечного спектра, при этом большая часть излучения инфракрасного и ультрафиолетового диапазонов не поглощается кремнием, что снижает коэффициент полезного действия (КПД) устройства. Для повышения КПД предлагается использовать материалы, которые будут конвертировать не поглощаемые части солнечного спектра в видимый свет, который кремний способен поглотить. В частности, интерес представляют сложные фториды РЗЭ, способные к ап-конверсионной люминесценции — поглощению низкоэнергетических квантов ИК-диапазона и после преобразования энергии испусканию квантов видимого диапазона.

Одним из наиболее перспективных методов получения сложных фторидов является метод осаждения из раствора координационных соединений. Важной особенностью метода является однородность распределения ионов в системе на каждой стадии процесса, начиная от раствора и заканчивая конечным материалом. Это особенно важно при сложном катионном составе вещества. Возможность получения ап-конверсионных материалов в виде пленок важна для их применения в качестве компонентов солнечных элементов.

В работе методом осаждения из раствора координационных соединений был получен допированный эрбием и иттербием тетрафторид натрия-иттрия $\text{NaYF}_4:\text{Er}:\text{Yb}$, обладающий ап-конверсионными свойствами.

На первом этапе работы мы проводили реакцию пентафторпропионовой кислоты (Hrpf) с карбонатами соответствующих металлов для получения пентфторпропионатов металлов. По

данным рентгенофазового анализа полученные пентафторпропионаты редкоземельных элементов изоструктурны. Мы использовали метод термогравиметрического анализа для определения количественного состава синтезированных пентафторпропионатов РЗЭ.

Полученные пентафторпропионаты металлов растворяли в изопропанол в соотношении $\text{Na} : \text{Y} : \text{Yb} : \text{Er} = 1 : 0.8 : 0.18 : 0.02$ и добавляли 2 экв. диглима (диметилового эфира диэтиленгликоля) в качестве лиганда-гелеобразователя. Раствор нагревали при перемешивании и упаривали растворитель до получения геля. Затем гель подвергали термическому разложению на воздухе при 400°C . Отжиг аморфного продукта разложения геля проводили при 500°C .

Полученный $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.18}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ при облучении ИК-лазером ($\lambda=980$ нм) излучает яркий зеленый свет, что свидетельствует о наличии у него ап-конверсионных свойств. На спектре испускания люминесценции (Рис. 1) присутствуют линии в зеленой и красной областях, соответствующие переходам между уровнями иона Er^{3+} : ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (526 нм), ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (546 нм), ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (656 нм).

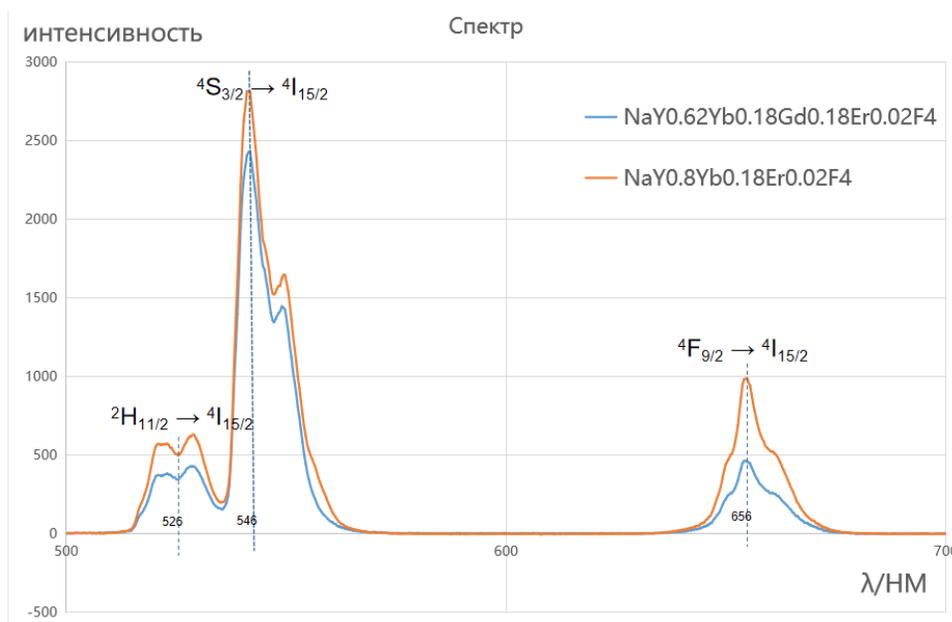


Рис.1. Спектр испускания люминесценции $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.18}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$.

Существует несколько способов подавить образование α -модификации. Например, проведение отжига при более высокой температуре или дополнительное допирование сложного тетрафторида ионами гадолиния. Установлено, что повышении температуры отжига на воздухе до 600°C происходит пиролиз, и в качестве побочного продукта образуется фаза оксофторида



РЗЭ, обладающая по литературным данным менее эффективной ап-конверсионной люминесценцией по сравнению с тетрафторидом натрия-РЗЭ. Дополнительное допирование гадолинием подавляет образование побочной фазы оксофторида, а полученный продукт демонстрирует ап-конверсионные свойства.

УДК 544.526.5

**ВЛИЯНИЕ ТИПА И КОНЦЕНТРАЦИИ ЛЕГИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ НА
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ВИСМУТАТА СТРОНЦИЯ $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$**

Штарев Д.С.^{1,2}, Штарева А.В.¹, Кириченко Е.А.²

¹ Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

² Институт материаловедения ХИЦ ДВО РАН, Хабаровск, Россия

e-mail: shtarev.ds@mail.ru

Последние десятилетия возрос интерес исследователей к изучению структуры и свойств висмутатов различных щелочноземельных металлов: магния [1], кальция [2], стронция [3] и бария [4]. Наряду с исследованием свойств чистых висмутатов щелочноземельных металлов, проводятся работы по повышению их фотокаталитической активности путем их легирования. Целью представленной работы является установление степени влияния типа и концентрации легирующей примеси на фотокаталитические свойства висмутата щелочноземельного металла на примере висмутата стронция $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$.

Для получения образцов висмутата стронция $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ использовался твердофазный синтез, показавший свою эффективность ранее [3]. В качестве прекурсоров использовались тетрагидрат нитрата стронция ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и оксиды висмута, церия, иттрия и лантана. Прекурсоры смешивались в стехиометрических соотношениях, после чего подвергались двустадийному нагреву на воздухе: при 650°C в течение 12 часов и при 750°C в течение 72 часов. Концентрации легирующих элементов составляли 0,00002, 0,0002, 0,002, 0,02 и 0,2 атома на элементарную ячейку.

Влияние типа и количества легирующей примеси на фотокаталитическую активность объектов исследования определялось по скорости разложения метиленового синего (МС) в водной суспензии. Концентрация красителя в водном растворе составляла 5 мг/л. В водный раствор МС вносился порошок исследуемого висмутата стронция из расчета 300 мг порошка на 300 мл вод-

ного раствора красителя. Облучение осуществлялось Хе-лампой мощностью 150 Вт (Osram, Germany) через фильтр отсечки ($\lambda > 410$ нм). Освещенность у поверхности реакторов составляла 7 мВт/см^2 .

Кривые разложения МС в присутствии различных легированных образцов $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, а также соответствующие им фотокаталитические активности представлены на рис. 1. Видно, что скорость разложения МС зависит как от типа легирующей примеси, так и от ее количества. Таким образом на основании проведенных исследований можно заключить, что наибольшего повышения фотокаталитической активности можно добиться введением в $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ лантана в концентрации 0,01 атома на элементарную ячейку.

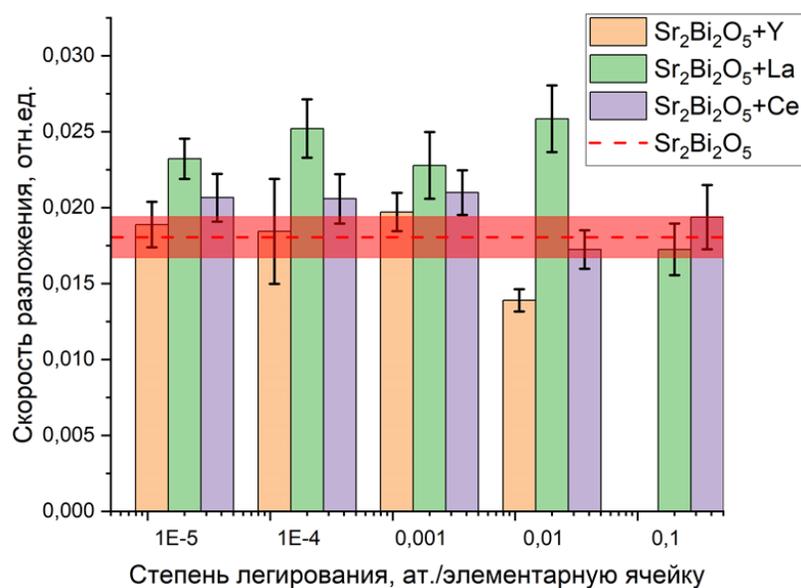


Рис. 1 скорость разложения МС в присутствии чистого и легированных $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10013).

Список литературы

1. Shtarev D.S. The effect of composition on optical and photocatalytic properties of visible light response materials $\text{Bi}_{26-x}\text{Mg}_x\text{O}_{40}$ / D.S. Shtarev, R. Kevorkyants, M.S. Molokeyev, A.V. Shtareva // *Inorganic Chemistry*. – 2020. - Vol. 59. - Issue 12. - p. 8173–8183.
2. Ji X. Construction of a novel $\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{O}_5/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ semiconductor heterojunction for enhanced visible photocatalytic application / X. Ji, J.-F. Lu, Q. Wang, D. Zhang // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – P. 13630–13640.



VIII ISCE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

3. Shtarev D.S. Solid-State Synthesis, Characterization, UV-Induced Coloration and Photocatalytic Activity – The $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ and $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ Bismuthates / S D. Shtarev, A.V. Shtareva, V.K. Ryabchuk, A.V. Rudakova, P.D. Murzin, M.S. Molokeev, A.V. Koroleva, A.I. Blokh, N. Serpone // *Catalysis Today*. – 2020. – Vol. 340. – P. 70–85.
4. Shtarev D.S. Materials Synthesis, Characterization and DFT Calculations of the Visible-Light-Active Perovskite-like Barium Bismuthate $\text{Ba}_{1.264(4)}\text{Bi}_{1.971(4)}\text{O}_4$ Photocatalyst / D.S. Shtarev, A.V. Shtareva, R. Kevorkyants, A.V. Rudakova, M.S. Molokeev, T.V. Bakiev, K.M. Bulanin, V.K. Ryabchuk, and N. Serpone // *Journal of Materials Chemistry C*. - , 2020. - Vol. 8. - P 3509-3519.



Проблемы химического образования

Problems of the chemical education

УДК 378.016

ОСОБЕННОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ НАПРАВЛЕНИЯ 04.03.01 ХИМИЯ В ДАЛЬНЕВОСТОЧНОМ ФЕДЕРАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

Капустина А.А.

*Дальневосточный федеральный университет, 690922, Владивосток, о. Русский,
п. Аякс, 10, Россия
e-mail: kapustina.aa@dyfu.ru*

Основные профессиональные образовательные программы (ОПОП) бакалавриата, реализуемые федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ) по направлению подготовки 04.03.01 Химия, осуществляются в соответствии с ФГОС 3++ [1]. Выпускники готовятся к решению профессиональных задач в научно-исследовательской, технологической и педагогической областях деятельности. Реализуются две ОПОП: «Фундаментальная химия» и «Биоорганическая и медицинская химия». Вторая -совместно с Тихоокеанским институтом биоорганической химии ДВО РАН имени Г.Б. Елякова (ТИБОХ ДВО РАН).

Специфика данных образовательных программ заключается в учете особенностей ДВ региона, связанных с наличием двух академических институтов химического направления (ТИБОХ ДВО РАН и Институт химии ДВО РАН), существующими в ДВФУ научными направлениями в области элементоорганической, физической, органической, аналитической, коллоидной, биоорганической химии, химической технологии, промышленными предприятиями, относящимися к областям профессиональной деятельности выпускников.

Необходимость ОПОП вызвана высокой востребованностью выпускников высшей квалификации в области синтеза соединений, получения материалов на их основе, исследования качественного и количественного состава различных объектов на современном оборудовании



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

(ведомственные лаборатории силовых ведомств, лаборатории и цеха промышленных предприятий). Необходимостью подготовки педагогических кадров в области химии.

Список литературы

1. Федеральный государственный образовательный стандарт по направлению подготовки 04.03.01 Химия, утвержденный приказом Министерства образования и науки РФ от 17 июля 2017 г. № 671.

УДК 378.147

**ОПЫТ ПРАКТИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОГРАММЫ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ «ПРЕПОДАВАТЕЛЬ» ПО НАПРАВЛЕНИЮ 04.03.01 ХИМИЯ КАК
ОПТИМАЛЬНЫЙ ВАРИАНТ ПОДГОТОВКИ ПЕДАГОГИЧЕСКИХ КАДРОВ**

Аксенова И.В., Маликова И.В., Демидова Н.В.

ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь, Россия

e-mail: iaksenova@ncfu.ru

В последнее время остро стоит вопрос обеспечения педагогическими кадрами образовательных организаций, реализующих программы среднего образования. Проблема настолько острая, что нехватку учителей-химиков испытывают не только сельские школы, но и ведущие школы крупных городов. На примере Ставропольского края и Северо-Кавказского федерального университета можно обозначить несколько основных предлагаемых вариантов решения данной проблемы. Существуют две крайние точки зрения. Во-первых, предлагается увеличить набор на педагогические направления с несколькими профилями (в частности, биология - химия). На наш взгляд, такой подход непродуктивен, так как он не решит проблему нежелания идти работать в школу, следовательно, проблемы с набором. Кроме того, подготовка хорошего учителя, владеющего необходимыми знаниями, способного на высоком уровне передать их ученикам, в рамках 4 лет бакалавриата, да еще по двум направлениям (а фактически по трем, так как львиная доля учебного плана будет отведена на педагогические дисциплины) представляется маловероятной.

Кафедры органической и аналитической химии и неорганической и физической химии Северо-Кавказского федерального университета имеют достаточно большой опыт реализации программ дополнительного образования по направлению подготовки 04.03.01 Химия. С 2014 г.



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

осуществляется обучение по программе профессиональной переподготовки «Преподаватель» по направлению 04.03.01 Химия. Срок освоения программы 15 месяцев.

Целью реализации дополнительной профессиональной программы является формирование общепрофессиональных и профессиональных компетенций выпускников. Имея хорошую базовую подготовку именно как химики, студенты получают возможность приобрести дополнительные компетенции как педагоги. Программа востребована, в современных реалиях особенно остро стоит вопрос о мобильности, возможности быстрой переквалификации специалистов. Подготовка по направлению Химия в комбинации с программами дополнительного образования и переподготовки дает возможность реализовать себя в различных сферах деятельности.

УДК 378.147

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИСТАНЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ ПО ХИМИЧЕСКИМ
НАПРАВЛЕНИЯМ ПОДГОТОВКИ**

Патрушева О.В.

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

e-mail: patrusheva.ov@dyfu.ru

Дистанционные технологии при реализации образовательных программ в настоящее время можно разделить на две составляющие: обучение при использовании онлайн-курсов различных образовательных платформ; проведение занятий в форме онлайн-конференций. Последняя форма активно используется в связи со сложившейся эпидемиологической ситуацией в стране и мире.

Основным преимуществом дистанционного обучения является работа по индивидуальному графику. Онлайн-курсы позволяют самостоятельно планировать время для изучения обучающих материалов и выполнения заданий [1]. Для организации дистанционного обучения в высшей школе важна готовность Вуза к созданию и использованию качественных электронных обучающих курсов, подготовке преподавателей к их использованию, возможности оценке результатов обучения [2]. Часто при использовании дистанционного обучения не учитывается, что в таком формате отсутствует возможность разъяснения и уточнения по малопонятному содер-



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

жанию курса. В результате этого накапливается не усвоенный материал, что в дальнейшем отразится на учебном процессе.

Онлайн-курсы, как самостоятельное дистанционное обучение, хорошо подходят для наращивания компетенций и личностного роста в не профильной для конкретного направления области знаний. В этом случае самостоятельной работы студентов часто достаточно для понимания дисциплины и выполнения заданий.

Опыт использования онлайн-дисциплин из области естественных или технических наук по химическим направлениям подготовки показывает, что студенты могут сталкиваться с проблемой понимания предлагаемого контента. Если не понят лекционный материал, то самостоятельное выполнение практических заданий усложняется. Студент тратит больше времени, затруднено самостоятельное усвоение алгоритма выполнения задания. Учащийся должен быть готов к значительному увеличению доли самостоятельной работы при усвоении дисциплины. Таким образом, нивелируются заявляемые преимущества обучения профессиональным дисциплинам в дистанционной форме.

Проблему можно решить объединением дистанционного и аудиторного обучения. В учебный план вводится онлайн-курс, снижается количество часов на аудиторные лекции. Лекции выполняют роль консультации по отдельным темам, не понятным студентами при самостоятельном обучении. Практические задания онлайн-курса студенты разбирают, выполняют и защищают на практических аудиторных занятиях. Онлайн-курсы являются дополнением к аудиторной работе, а не ее заменой.

Проведение занятий в виде онлайн-конференций имеет ряд сложностей. В онлайн-курсах лекционный материал разбивается на отрезки 15-20 минут. Увеличение времени лекции с электронного источника приводит к затруднению восприятия материала. При прослушивании онлайн-курса студент может остановить трансляцию и отдохнуть, в то же время при конференц-связи студент вынужден слушать лекцию полтора часа.

Важной составляющей конференц-связи является визуализация объектов, «быстрый» и качественный интернет. Все участники должны быть видны на экране, однако, не всегда возможно подключение значительного количества участников одновременно с включением видеокартинки. Загруженность серверов и качество интернета часто приводят к не качественной связи. Видео-конференция превращается в работу лектора перед экраном своего компьютера.



Быстро получить обратную связь от слушателей лекции сложно. Нет зрительного контакта с аудиторией, образовательный эффект снижается.

Особенностью химических направлений подготовки является значительное число лабораторных работ. Эти занятия в аудиторной форме необходимы для получения профессиональных компетенций, экспериментальных навыков работы на современном оборудовании. Получить данные компетенции, используя дистанционные технологии, невозможно. Опыт реализации дисциплин в формате онлайн-конференции показывает, что усвоение материала снижается, просмотр этапов лабораторной работы не позволяет получить экспериментальные навыки и заменить её выполнение в лаборатории.

Введение дистанционных технологий в магистратуре более оправдано, т.к. идет углубление компетенций и аудитория готова к восприятию профессиональной информации. Однако, специальные дисциплины требуют большего погружения.

Список литературы

2. Рубцова, О. Г. Проблемы дистанционного обучения в ВУЗе / О. Г. Рубцова // Символ науки: Международный научный журнал. – 2020. – № 6. – С. – 124-126.
3. Абрамовский, А. Л. Роль дистанционного обучения на современном этапе глобализации российского высшего образования / А. Л. Абрамовский // Теория и практика общественного развития. – 2013. – № 10. – С. 133-135.



VIII ISCEE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

УДК 372.881.1

ПРОЕКТНАЯ РАБОТА В РЕАЛИЗАЦИИ ДИСЦИПЛИНЫ «АНГЛИЙСКИЙ ЯЗЫК ДЛЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ»

Колычева В.Б., Колычева Д.В.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

e-mail: kolycheva.vb@dvfu.ru

Знание английского языка является необходимой частью формирования системы универсальных знаний, умений и навыков бакалавров и магистрантов естественно-научных направлений. В настоящее время формирование общеобразовательных и профессиональных компетенций требует не только знаний, но и опыта самостоятельной деятельности. Включение проектной деятельности в образовательный процесс позволяет обучающимся приобрести опыт в различных видах деятельности, способствующих формированию важных компетенций: опыт познавательной деятельности, опыт творческой деятельности и др. В основе метода проектов лежит развитие познавательных навыков обучающихся, умений самостоятельно конструировать свои знания и ориентироваться в информационном пространстве, находить и решать проблемы, привлекая для этой цели знания из различных областей, способность прогнозировать результаты и возможные последствия вариантов решения, умение устанавливать причинно-следственные связи [1].

В современном мире мобильность и актуальность информационной среды создают новые условия, мотивирующие студента на изучение новых ресурсов, предоставляемых сетью Интернет, и создают дополнительные возможности для практики изучения иностранного языка [2]. Использование мобильных технологий в проектной деятельности расширяет область контакта с изучаемым языком. Интеграция мобильных технологий в этапы проектной деятельности для поиска и анализа информации на английском языке, для работы с онлайн-словарями способствует развитию профессиональных компетенций, способности к разработке новых методов исследования, способности к самостоятельной научно-образовательной деятельности.

Опыт использования метода проектной работы в курсе изучения дисциплины «Английский язык для химико-технологических целей» (в 2020-2021 учебном году) был осуществлен в проекте «Подготовка к участию с докладом в студенческой научно-практической конференции



VIII ISCCE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и Молодежная школа по радиоэкологии

ШЕН на английском языке». В проекте участвовали 19 магистрантов 1 курса направлений «Химия» и «Химическая технология». Сроки реализации проекта: с 30.03.21 по 30.05.21.

Целью проекта было развитие у студентов навыков иноязычной коммуникации, повышение уровня владения иностранным языком в профессиональной сфере. Осуществление проекта проходило в четыре этапа: 1 этап – подача заявки для участия в конференции на английском языке; 2 этап – подготовка доклада-презентации; 3 этап - подготовка тезисов доклада на английском языке; 4 этап – представление доклада-презентации на студенческой научно-практической конференции ШЕН на английском языке. Реализация проекта была отражена на Витрине образовательных активностей ДВФУ.

Результаты проектной деятельности были направлены на повышение мотивации студентов к изучению английского языка и его использованию в сфере профессиональной коммуникации; а также на привлечение студентов к творческой работе в области естественных наук.

Таким образом, использование метода проектной работы в курсе изучения дисциплины «Английский язык для химико-технологических целей» позволило увеличить время на реферирование, работу с аутентичными публицистическими материалами, практическую, а также исследовательскую деятельность, что в свою очередь положительно повлияло на мотивацию студентов. Прделанная работа показала, что включение элементов проектной деятельности в обучение иностранному языку дает дополнительный образовательный эффект и помогает студентам овладеть средствами познавательной деятельности, приобрести опыт самостоятельной работы в сфере научных интересов.

Список литературы

1. Титова, С. В. Мобильное обучение иностранным языкам: Учебное пособие / С. В. Титова, А. П. Авраменко. – М.: Икар, 2014.
2. Лазарева, И. Н. Проблема позитивного самоопределения студентов в проекции воспитательных задач профессионального образования / И. Н. Лазарева, В. Б. Колычева // Современные наукоемкие технологии. – 2020. – № 9. – С. 168-172.



VIII ISCEE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

УДК 54:378.662

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ СТУДЕНТОВ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕНИЙ В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Ткачёва М.В.

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

e-mail: tkacheva.mv@dvfu.ru

Развитие современного производства предъявляет высокие требования как к сугубо профессиональным знаниям специалиста, так и к его эрудиции, образованности. Важнейшие открытия последних лет совершаются на стыке различных наук: математики, физики, биологии и других. В связи с усилением междисциплинарного взаимодействия необходим определенный уровень знаний и в области химии как базовой дисциплины подготовки специалиста инженерно-технического профиля.

Усиление санитарно-эпидемиологических мероприятий по предупреждению распространения новой коронавирусной инфекции (COVID-19) привело к переходу обучающихся на дистанционную форму обучения.

В настоящее время наиболее эффективным является смешанное (или комбинированное) обучение, основанное на сочетании принципов и технологий электронного обучения и традиционных аудиторных занятий.

Если лекционные и практические занятия в курсе химии возможно проводить в дистанционном формате, то выполнение лабораторных работ требует очного присутствия участников образовательного процесса в аудитории. Работа в аудитории, кроме приобретения реальных практических навыков, способствует развитию коммуникабельности, умению работать в команде и т.д.

Та часть студентов, которая по разным причинам не может участвовать в занятии on-line, при таком обучении получает возможность изучить материал с помощью технологий off-line – через систему дистанционного обучения, получив доступ к учебным материалам, видеозаписи вебинара, практическим заданиям и др. Это позволяет строить учебные программы для каждого студента с учетом его подготовки и потребностей.



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и Молодежная школа по радиоэкологии

Смешанное обучение предполагает организацию самостоятельной работы студентов через массовое использование системы дистанционного обучения, социальных сетей, частичное перенесение отдельных видов занятий в виртуальную электронную среду. 50% учебного времени студентов инженерно-технических направлений отводится на самостоятельную работу, что требует от них высокой мотивации и учебной дисциплины, умения работать самостоятельно (к чему не все студенты готовы). Недостаточная компьютерная грамотность, в этом случае, может стать серьезной проблемой.

Наряду с традиционными приемами и методами обучения в химии (расчетные работы, эксперимент, работа со справочным материалом и т.п.) следует обратить внимание и на такую форму работы, как модель «перевернутого класса»: в ходе предварительной подготовки студенты самостоятельно осуществляют поиск информации по заданной теме, предлагают варианты решений поставленных задач, а затем в аудитории подводятся итоги и закрепление изученного материала по данной теме. Необходимо так организовать учебный процесс, чтобы студенты осознавали пользу выполняемой самостоятельной работы и активно использовали ее результаты в учебном процессе.

Оценивание результатов обучения, как правило, происходит на основе тестирования, зачета, но могут применяться и механизмы самооценки, оценка сверстниками.

УДК 371.3

ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ В ШКОЛЕ

Гайфуллина А.З.

ФГАОУ ВО "Казанский (Приволжский) федеральный университет", Казань, Россия

e-mail: agajfullina@ya.ru

За многолетний опыт работы в школе и ВУЗе могу выделить следующие проблемы при обучении химии. Во-первых, малое количество часов по предмету, особенно в 10–11 классах по одному часу в неделю. Это работает против самого учителя. Во-вторых, задания ЕГЭ несколько усложнились, поэтому считаю необходимым разработать единые и однозначно трактуемые методические рекомендации по подготовке к ГИА обучающихся. В-третьих, среди рекомендованных учебников нет ни одного, который бы не вызывал нареканий у учителей химии. В-



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

четвертых, в некоторых школах отсутствуют хорошо оборудованные кабинеты химии. Недостаточно проводится лабораторных и практических работ.

С целью повышения эффективности химического образования и уровня подготовки обучающихся необходимо выполнять следующие условия.

Первое условие. В преподавании предмета учитывать приоритеты современного образования, направленные на достижение высокого качества знаний и умений: ориентацию обучения на самореализацию, саморазвитие личности школьника, формирование ключевых предметных компетенций, привитие навыков, являющихся основой парадигмы стандарта второго поколения – «научить учиться», а не «передать сумму знаний».

Второе условие. Использовать в преподавании химии активные методы обучения, составляющие в совокупности системно-деятельностный подход к обучению, современные образовательные технологии.

Третье условие. Помнить о том, что одно из современных требований к получению знаний – это получение знаний метапредметных, которые развивают у школьников основы методов познания, основ анализа и синтеза, умения формировать гипотезы, а также использовать различные источники для получения химической информации.

Четвертое условие. Применять вариативные и дифференцированные подходы к обучению школьников с различными способностями к обучению и освоению материала, для чего целесообразно использовать широкие возможности образовательных ресурсов, многообразие литературы, передовой педагогический опыт учителей химии. Одной из компетентностей, которую необходимо сформировать у учителя нового поколения, является «цифровая компетентность». В понятие «цифровая компетентность» мы вкладываем уверенное и критическое использование студентами, будущими учителями химии - компьютера, мобильного телефона, планшетного компьютера, интерактивной доски. Эта компетентность основана на логическом мышлении, высоком уровне владения управлением информацией и высокоразвитом мастерстве владения цифровой техникой.

В соответствии с концепцией развития КФУ в области «Образование» в рамках программы «Приоритет 2030» с 2020 года на кафедре химического образования ведется работа над проектом «Персонализированное обучение естественнонаучным дисциплинам». Персонализированное обучение — способ проектирования и осуществления образовательного процесса, направленного на развитие личностного потенциала студента. Это технологический, управлен-



VIII ISCEE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и Молодежная школа по радиоэкологии

ческий проект, направленный на внедрение лучшего отечественного и зарубежного опыта в практику с широким использованием цифровых технологий. Возникает потребность профессиональной педагогики в осмыслении педагогических стратегий, ориентированных на развитие индивидуальной образовательной траектории студентов – будущих учителей химии.

Материал научных исследований разрабатывается и будет апробирован в виде электронного образовательного контента (ЦОР с применением интерактивных, мультимедийных технологий), а также в виде печатного пособия и методических рекомендаций.

Список литературы

1. Федеральный государственный образовательный стандарт общего образования.
URL: <https://fgos.ru>

УДК 373.1

ВЛИЯНИЕ СФОРМИРОВАННОСТИ У ВЫПУСКНИКА СРЕДНЕЙ ШКОЛЫ ВНУТРИПРЕДМЕТНЫХ СВЯЗЕЙ ПО ХИМИИ НА ДИФФЕРЕНЦИАЦИЮ ОЦЕНКИ ИТОГОВОЙ АТТЕСТАЦИИ

Грибова В.В., Попова Н.А., Капустина А.А.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

e-mail: natapopova09@mail.ru

С 2009 года в Российской Федерации выпускники общеобразовательных школ ежегодно проходят итоговую аттестацию в форме ЕГЭ. Итоговая аттестация включает в себя обязательную сдачу ЕГЭ по математике, русскому языку и предметам по выбору, в том числе по химии.

Итоговая аттестация является мерой измерения полноты и глубины усвоения предмета, показывает способность учащихся к логическому мышлению, сформированность у них умения преобразовывать информацию из одной формы в другую и др. КИМы по химии ориентированы на проверку усвоения системы знаний и умений, формирование которых предусмотрено действующими программами по химии для общеобразовательных организаций. Во ФГОС [1] эта система знаний и умений представлена в виде требований к предметным результатам освоения учебного предмета. С данными требованиями соотносится уровень предъявления в КИМ проверяемых элементов содержания.



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

В целях обеспечения возможности дифференцированной оценки учебных достижений выпускников КИМ ЕГЭ осуществляют проверку освоения основных образовательных программ по химии на трёх уровнях сложности: базовом, повышенном и высоком. Количество заданий той или иной группы в общей структуре КИМ определено с учётом следующих факторов: а) глубины изучения проверяемых элементов содержания учебного материала как на базовом, так и на повышенном уровнях; б) требований к планируемым результатам обучения – предметным знаниям, предметным умениям и видам учебной деятельности. Это позволило более точно определить функциональное предназначение каждой группы заданий в структуре КИМ.

Каждый вариант экзаменационной работы построен по единому плану: работа состоит из двух частей. Часть 1 содержит задания с кратким ответом, в их числе задания базового и повышенного уровня сложности. Часть 2 содержит задания высокого уровня сложности, с развёрнутым ответом. В обеих частях КИМ ЕГЭ по химии есть задания, требующие междисциплинарных знаний в области математики (расчетные задачи), физики (строение атома), биологии (применение веществ).

Проанализировав количество участников ЕГЭ по химии в Приморском крае за последние четыре года, можно сделать вывод, что сдают экзамен примерно одинаковое количество учащихся (около 11 % от общего числа выпускников).

Особую роль в экзаменационных вариантах КИМ ЕГЭ по химии играют расчётные задачи. Для их решения от выпускников требуется продемонстрировать не только умения работать с количественными данными и использовать формулы, отражающие взаимосвязь физических величин, но и умение осуществлять математические расчёты с использованием переменных. Такое разнообразие видов деятельности, которое должны продемонстрировать экзаменуемые, позволяет достаточно чётко дифференцировать их по уровню подготовки.

Традиционные затруднения выпускники испытывали при выполнении задания 34. В этом задании предусмотрена запись уравнений реакций, проведение расчётов и выстраивание логических цепочек рассуждений с учётом всех данных, приведённых в условии заданий. Такие взаимосвязанные действия, базирующиеся на установлении причинно-следственных связей, доступны только для наиболее подготовленных экзаменуемых.

Справиться с этим заданием полностью и получить максимальный балл удастся лишь единицам (0.8% от общего числа) у учащихся с недостаточно высокими итоговыми баллами. Результаты выполнения заданий высокого уровня сложности в группе учащихся, чей результат



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

больше 85 баллов значительно отличаются по своей динамике от результатов предыдущих групп экзаменуемых-справилось 11.1 % (3 из 4 баллов) и 25,3% (максимальный балл).

Задания с развёрнутым ответом имеют своей целью дифференциацию наиболее подготовленных обучающихся и действительно статистически имеют самую высокую дифференцирующую способность. О сформированности внутрипредметных связей свидетельствуют следующие компетенции: умение правильно выбрать реагирующие вещества, составить уравнения реакций, понимание сущности реакций, умение выявлять математическую зависимость между заданными физическими величинами и составлением математического уравнения для поиска неизвестной величины. Все это влияет на дифференциацию оценки итоговой аттестации.

Список литературы

1. ФГОС среднего общего образования, утвержден Приказом № 413 от 17 мая 2012 г. Министерства образования и науки Российской Федерации.

УДК

ПРОБЛЕМЫ ШКОЛЬНОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ

Симакова Н.Б.

МБОУ СОШ № 6 п. Новый, Приморский край, РФ

e-mail: novschol@mail.ru

В одном из последних посланий президента РФ к сфере образования говорится о необходимости вхождения нашего государства в десятку стран по качеству школьного образования к 2024 году. Достижение данного уровня определяется по показателям как межпредметных, так и предметных результатах обучения, в основу которых положены индикаторы: международные исследования (PISA, TIMSS, PIRLS и др.) и итоги внешнего педагогического контроля (ВПР, ГИА).

Особый интерес в год науки и технологии проявляется к естественно-научному образованию, которое опирается на изучение следующих школьных учебных предметов: физика, биология, химия.

Химическое образование – процесс и результат усвоения систематизированных научных знаний о химических объектах окружающего мира, специфических предметных компетенций, обобщенных умений, универсальных учебных действий и ценностных отношений (к химиче-



VIII ISCEE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и Молодежная школа по радиоэкологии

ским наукам, образованию, культуре, природе, обществу, человеку, здоровью, безопасности жизни и среды обитания, технике, технологии и экономике производства) [3, С. 79].

Динамика уровня химического образования в нашей стране за период 2014-2021 года не прогрессивная, находящаяся в состоянии стагнации, а в 2020 году в условиях дистанционного образования из-за пандемии COVID - 19 даже наблюдалось существенное снижение среднего балла ЕГЭ [4], однако подрастающее поколение имеет высокий потенциал в обучении химии, что подтверждается получением четырех золотых медалей российскими школьниками в 53-й Международной химической олимпиаде в 2021 году. Раскрытие этого потенциала приведет к росту качества отечественного химического образования вначале в общем, а затем и в профессиональном образовании.

Качество химического образования представляет собой интегральное свойство системы химического образования оптимально удовлетворять существующим (и потенциальным) потребностям личности и общества, а также государственным требованиям (ФГОС) [3, С. 227].

В настоящее время школьное образование все ещё находится на стадии реформирования[5]: меняются стандарты, осуществляется реализация национального проекта «Образование», меняется количество ступеней образования, содержание образования в старшей школе путем профилизации и личностноориентированного подхода и соответственно структура итоговой государственной аттестации, правила поступления в профессиональные образовательные учреждения, требования к компетенциям педагогов, изложенных в профессиональных стандартах, прочее. В связи, с чем эти реформы затрагивают и школьное химическое образование.

Модернизация всегда сопровождается возникновением или обострением сложившихся проблем, таких например как: сокращение количества часов, отводимых на обучение химии, к ее отсутствию в универсальном профиле среднего общего образования или реализации вместо нее интегрированного курса Естественные науки [1, С. 7]; многообразию авторских подходов в реализации предметного содержания образования [2] в условиях единообразия оценочных процедур; периодическая корректировка рекомендованных Министерством просвещения учебников и учебных пособий; материальных трудностей в организации практикоориентированного обучения и цифровизации современного образования. В связи, с чем в стране отмечается высокий уровень дифференциации качества образования, а направленность на формирование единства образовательного пространства даже в пределах небольшого территориального подразделения осложнена этими же трудностями, решение которых требует значительных временных, кадровых и ма-



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

териальных ресурсов как со стороны отдельного участника образовательного процесса, так и всего общества, его коалиционных усилий российской системы образования и бизнеса на всех уровнях.

Список литературы

1. Гильмашина, С. И. Методологические и методические основы преподавания химии в контексте ФГОС ООО / С. И. Гильмашина, С. С. Космодемьянская: учебное пособие. – Казань, 2012. -104 с.
2. Лямин, А.Н. Методические рекомендации по преподаванию учебного предмета «Химия» в условиях реализации ФГОС среднего общего образования / А. Н. Лямин: сайт. – 2021. – URL: [https:// mr-po-himil/](https://mr-po-himil/) (дата обращения: 31.08.2021).
3. Пак, М. С. Теория и методика обучения химии: учебник для вузов / М. С. Пак. – СПб: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2015. – 306 с.
4. Рособнадзор поблагодарил учителей, чья работа позволила сохранить стабильность результатов ЕГЭ в 2021 году/ Федеральная служба по надзору в сфере образования и науки - сайт. – 2021. – URL: [https:// obrnadzor.gov.ru/](https://obrnadzor.gov.ru/) (дата обращения: 31.08.2021).
5. Школьное химическое образование в России: стандарты, учебники, олимпиады, экзамены/В. В. Еремин, Н. Е. Кузменко, В. В. Лунин, О. Н. Рыжова //Российский химический журнал. - 2003. – т XLV II. - № 2. – С. 86 – 92.



Химические аспекты экологии, радиоэкология

Chemical aspects of ecology and radioecology

УДК 574:630:504.054

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЭКОСИСТЕМЫ ЦЕНТРАЛЬНОЙ АЗИИ

Данько Е.Т.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Республика

Казахстан

e-mail: amoskl@mail.ru

На момент получения независимости 30 лет назад, Казахстан обладал четвертым в мире ядерным потенциалом, от которого он впоследствии добровольно отказался. Это уникальное место в мире, при котором безъядерная страна имеет колоссальный негативный опыт воздействия радионуклидов на различные уровни экосистем и здоровья человека. На территории Республики в большом количестве расположены радиационно-опасные объекты различного назначения: полигоны проведения ядерных испытаний, исследовательские энергетические ядерные установки, места захоронения ядерных отходов, предприятия уранодобывающей и перерабатывающей отраслей и другое. Исторически сложившееся расположение Семипалатинского испытательного полигона (СИП) на территории Республики Казахстан, на котором было проведено 456 ядерных взрывов, обуславливает всесторонний интерес и исследовательскую активность ученых в области накопления и миграции радиоактивных нуклидов, и их возможное влияние на экосистему.

В работе [1], ученые Национального ядерного центра продолжают исследование содержания и распределения радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{241}Am , $^{239+240}\text{Pu}$ в компонентах лесной подстилки и верхнем почвенном слое соснового бора Прииртышья. В ходе исследований было установлено, что минимальная удельная активность в лесной подстилке характерна для ^{241}Am , к более высоким концентрациям накопления в компонентах верхнего слоя соснового бора склонны ^{90}Sr и $^{239+240}\text{Pu}$, максимальную удельную активность проявляет изотоп цезия 137. Также [1], количественно определена (Бк/кг), удельная активность радионуклидов в органической и мине-



ральной составляющей лесной подстилки. Согласно результатам анализов, наибольшую удельную активность в верхнем органическом слое имеет ^{137}Cs , здесь же преобладают изотопы ^{241}Am и ^{90}Sr , в минеральной составляющей подстилки в наибольшем количестве присутствует $^{239+240}\text{Pu}$. По-видимому, это связано с особенностями строения атомов изотопов данных элементов. ^{90}Sr обладая более высокой подвижностью, имеет высокую миграционную способность и большую доступность для растений. Также значительную роль в накоплении радионуклидов играет мощность подстилки и удаленность территории от эпицентра взрыва [1].

В работе [2] авторы исследуют ^3H – бета-излучатель с хорошей миграционной способностью, который в силу своих физико-химических свойств, может включаться в генетические структуры любых живых организмов и оказывать на них негативное ионизирующее воздействие, вследствие локального облучения бета-частицами, а также способствовать возникновению различных трансмутаций живых организмов. В результате исследований установлено, что вклад ^3H в дозовую нагрузку при проведении работ в местах максимальной концентрации ^3H в воздухе на территории СИП, составит не более 1%. Вклад ^3H в дозовую нагрузку для населения, в случае ведения хозяйственной деятельности за пределами СИП, в местах расположения водотоков с высокой концентрацией ^3H в воде и воздухе, составит порядка 10% [2].

В работе [3] изучен изотопный состав урана в поверхностных и подземных водах зон формирования стока р. Сырдарья в районах бывших урановых рудников и хвостохранилищ в Кыргызстане. Обнаружена обратная связь между содержанием урана в поверхностных водах и величиной изотопного сдвига $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, что может быть связано с особенностями процессов выщелачивания-растворения при наличии локальных урановых аномалий. В [3] сделано предположение, что повышенные концентрации урана в р. Сырдарья связаны с гидрогеологическими особенностями Ферганской впадины и определяются составом водовмещающих пород региона. Показана необходимость постоянного мониторинга радиологического состояния вод в условиях изменяющегося климата.

Список литературы

1. Искусственные радионуклиды в лесной подстилке на территории, прилегающей к семипалатинскому испытательному полигону / Е.С. Сысоева, Н.В. Ларионова, Н.В. Шевченко [и др.]. // Вестник НЯЦ РК. – 2020. – №4. – С. 42-46.
2. Определение вклада ^3H в дозовую нагрузку для персонала и населения при его поступлении с воздухом на территории Семипалатинского испытательного полигона /



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиозэкологии

О.О. Марченко, О.Н. Ляхова, Л.В. Тимонова [и др.]. // Вестник НЯЦ РК. – 2020. – №4. – С. 18-23.

3. Радиологические и инженерно-геологические особенности формирования стока бассейнов рек Нарын - Майлусуу – Карадарья – Сырдарья / Т.В. Тузова, М.А. Адылова, П. Зорий // Вестник НАН КР. – 2021. – №2. –С. 43-47.

УДК 504.054

**МОНИТОРИНГ АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ ВБЛИЗИ ЗОНЫ ВЛИЯНИЯ
ТЭЦ-2, Г. ВЛАДИВОСТОК**

Матюшенко М.В., Патрушева О.В.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

e-mail: mikhail.matyushenko.1996@mail.ru

Присутствие взвешенных веществ, в том числе и сажи, в составе атмосферного воздуха неблагоприятно влияет на здоровье населения, вызывая различные действия на организм, например, оказывать сенсibiliзирующее действие на слизистую оболочку и роговицу глаза.

Целью исследовательской работы является оценка атмосферного воздуха, в том числе взвешенных веществ и сажи, в атмосферном воздухе в результате производственной деятельности ТЭЦ-2 города Владивостока.

Согласно СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 [1] для предприятий производства электрической и тепловой энергии при сжигании минерального топлива ТЭЦ-2 можно условно отнести ко II классу с санитарно-защитной зоной (СЗЗ) на расстоянии 500 м. Установление более точного размера СЗЗ производится натурным методом исследований и измерений на основании расчетов рассеивания загрязнений и физического воздействия на атмосферу.

Отбор проб атмосферного воздуха производился по ориентировочной СЗЗ для ТЭЦ-2: в теплое время года (в период с мая по июнь) и в холодное время года (с октября по декабрь) еженедельно с 17:00 до 20:00 с учетом метеорологического показателя – розы ветров за последние 5 лет в соответствующие месяца отбора. Контрольные точки, расположенные в пределах ориентировочной СЗЗ, располагаются согласно розе ветров: в зимний период времени – к южным



направлениям на расстоянии 500 м, в холодный период времени – к северным на расстоянии 500 м.

Для оценки санитарно-гигиенической обстановки на территории ориентировочной СЗЗ содержание взвешенных веществ и сажи соотнесены с ПДК_{мр} [2].

В теплое время года концентрации взвешенных веществ колебались в диапазоне от 0,5 до 0,9 ПДК_{мр} в контрольных точках, где антропогенное влияние передвижными источниками загрязнения потенциально является максимальным. Концентрации сажи определены в диапазоне от 0,25 до 0,33 ПДК_{мр} в контрольной точке в 300 м к югу от предприятия с повышенной нагрузкой автотранспортного движения. В холодное время года концентрации взвешенных частиц находились в диапазоне от 0,5 до 1 ПДК_{мр}. Результаты в 1 ПДК_{мр} были зафиксированы в двух контрольных точках в единичных случаях. Концентрации сажи варьировались в диапазоне от 0,2 до 0,33 ПДК_{мр} для сажи во всех контрольных точках на протяжении всего периода наблюдения. Таким образом, не наблюдалось превышение ПДК_{мр} на протяжении всего периода наблюдения, что предположительно связано с переводом котлоагрегатов ТЭЦ-2 на сжигание природного газа.

Контрольные точки, расположенные к югу от ТЭЦ-2 г. Владивосток, имеют максимальную техногенную нагрузку от работы крупнейшего предприятия по выработке тепловой и электрической энергии. Контрольные точки, расположенные в 300, 500 и 1000 м к югу соответственно, теоретически более всего подвержены выбросам от работы котлоагрегатов, которые используют в качестве топлива уголь.

Для оценки степени загрязнения снежного покрова тяжелыми металлами вводится интегральный показатель Z_c согласно Методическим рекомендациям [3], так как санитарно-гигиенические нормативы для снега отсутствуют. Определение концентраций тяжелых металлов проводилось для десяти элементов: алюминий, барий, кальций, медь, железо, калий, магний, натрий, свинец, цинк. Перечисленные химические элементы в той или иной степени присутствуют в зольном остатке от использования в качестве твердого топлива в виде угля на ТЭЦ-2. Суммарный показатель загрязнения тяжелыми металлами имеет низкий уровень с уменьшением суммарного показателя Z_c в пространственной градации, о чем можно сделать вывод, что рассеивание тяжелых металлов происходит в пределах СЗЗ ТЭЦ-2. За пределами СЗЗ суммарный показатель загрязнения снежного покрова тяжелыми металлами в 6 раз меньше, чем в пределах границ СЗЗ.



VIII ISCCCE

Список литературы

1. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03. Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений, и иных объектов: Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. – М. : Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2001. – 51 с.
2. ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы. – М. : Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2003. – 86 с.
3. Методические рекомендации по оценке степени загрязненности атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве – М : ИМГРЭ, 1990. – 17 с.

УДК 543.054: 542.61: 543.062: 543.51: 543.544

ПЕСТИЦИДЫ: ПОВЕДЕНИЕ В СИСТЕМЕ ПОЧВА- СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫЕ КУЛЬТУРЫ

Бондарева Л.Г., Федорова Н.Е.

ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора,
Мытищи, Россия

e-mail: lydiabondareva@gmail.com

Для снижения риска для здоровья человека остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственной продукции необходимо иметь достоверную и обширную информацию об уровне загрязненности, что позволяет разрабатывать меры по обеспечению их безопасности для населения.

Цель исследований – изучение воздействия пестицидов различных классов в системе почва – сельскохозяйственные растения, с выявлением возможных негативных факторов в жизнеспособности растений, являющихся продуктами питания населения.

Особое внимание уделено валидации метода многоостаточного определения 40 наименований пестицидов в сельскохозяйственных пищевых продуктах с последующим практическим применением в определении пестицидов в реальных продуктах, а также в компонентах модельных экспериментов. На примере использования пестицида класса сульфомочевин – римсульфу-



рон, изучено распределение пестицида между компонентами системы почва-растения. Кроме того выявлено, что зерновые культуры менее восприимчивы к воздействию таких пестицидов, как ацетамиприд, флуметсулам и флорасулам, тогда как развитие побегов бобовых было заторможено с последующей гибелью растений.

Исследование выполнено в рамках Отраслевой программы Роспотребнадзора на 2021-2025 г. и Государственной программы «Обеспечение химической и биологической безопасности РФ на 2021-2024 г.»

УДК 633.854.78 : 676.034.81

СОСТАВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ СТЕБЛЕЙ ПОДСОЛНЕЧНИКА

Галимова Д.А.¹, Ковехова А.В.^{1,2}, Арефьева О.Д.^{1,2}, Земнухова Л.А.²

¹Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

e-mail: galimova.da@students.dvfu.ru

Использование отходов сельскохозяйственных растений представляет большой интерес с точки зрения создания ресурсосберегающих технологических процессов. Подсолнечник однолетний выращивается практически во всём мире, в первую очередь для производства подсолнечного масла, что сопровождается образованием большого количества растительных отходов – лузги и стеблей. Эти отходы используются в производстве полезных продуктов лишь в незначительном объеме и, в основном, сжигаются. Стебли подсолнечника служат сырьём для получения клетчатки и бумаги [1, 2]. В некоторых районах их употребляют в качестве топлива [3]. Для поиска новых эффективных путей использования стеблей подсолнечника необходимо изучать их химический состав.

Цель работы: исследовать состав неорганических компонентов в золе и экстрактах стеблей подсолнечника.

В качестве объекта исследования использовали стебли подсолнечника (*Helianthus annuus*), отобранные в Хасанском районе Приморского края в сентябре 2020 г. В работе были исследованы: исходный (неразделенный) образец стебля, сердцевина и внешняя часть.



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

Из исходного образца были получены экстракты при разных значениях pH: в дистиллированной воде, в 0,1 М растворе соляной кислоты и в 0,1 М растворе гидроксида натрия. В экстрактах определяли содержание катионов металлов атомно-абсорбционным методом. Окислительным обжигом в течение 3 часов при 600 °С были получены образцы золы: исходных стеблей, сердцевины, внешней части и остатков после кислотного, водного и щелочного гидролизом. Зола исследовали методами рентгенофлуоресцентной и инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Образцы сердцевины и внешней части стебля исследовали методом термогравиметрического анализа.

Изучение термических свойств стеблей подсолнечника в области температур 20-800 °С, показало, что процесс разложения зависит от составной части стебля: внешней или сердцевины. Содержание зольных компонентов в исходном образце стебля подсолнечника и сердцевине (9 % и 9,3 % соответственно) выше, чем во внешней части (7,4 %). В состав золы, в основном, входят К, Са, Mg, Р и Si.

Установлено, что природа экстрагента оказывает влияние на выход экстрактивных веществ. Наибольший выход водорастворимых веществ (25 %) достигается действием на измельченные стебли подсолнечника 0,1 М раствора гидроксида натрия, а минимальный (19 %) – дистиллированной воды. Основными ионами в экстрактах, полученных из стеблей в разных средах, являются ионы калия, кальция, натрия, магния и железа. Наибольшее количество металлов экстрагируется соляной кислотой.

Массовая доля золы после обработки стеблей при разных pH изменяется от 0,5 до 5,2 %. Наименьшим выходом золы характеризуется образец после кислотного гидролиза. Во всех образцах золы содержатся преимущественно соединения К, Са и Mg.

Характер расщепления полос в ИК-спектрах всех исследованных образцов золы не зависит от части стебля или предварительной обработки. В спектрах присутствуют полосы поглощения карбонатных групп. Зола находится в кристаллическом состоянии. Высокое содержание калия в зольных остатках стеблей подсолнечника позволяет использовать их в качестве калийного удобрения.



Список литературы

1. Rousu, P. Sustainable pulp production from agricultural waste / P. Rousu, J. Anttila. DOI 10.1016/S0921-3449(01)00124-0 // Resources, Conservation and Recycling. – 2002. – Vol. 5. – P. 85-103.
2. Hydrothermal treatment and ethanol pulping of sunflower stalks / S. Caparros, J. Ariza, F. Lopez [et al.]. doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.045 // Bioresource Technology. – 2008. – Vol. 99, № 5. – P. 1368-1372.
3. Зубко, В. Н. Анализ технологий и технических средств для использования отходов производства подсолнечника в качестве биотоплива / В. Н. Зубко, С. П. Соколик // Инженерия природопользования. – 2017. – № 1 (7). – С. 6-10.

УДК 633.584.6:661.68

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Арефьева О.Д.^{1,2}, Панасенко А.Е.², Ковехова А.В.^{1,2}, Земнухова Л.А.²

¹Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

e-mail: arefeva.od@dvfu.ru

В настоящее время кремнийсодержащие материалы, включая аморфный диоксид кремния и алюмосиликаты, представляют большой интерес благодаря широкой области их применения. Одной из характеристик, наилучшим образом отражающей реакционную способность поверхности материалов в донорно-акцепторных взаимодействиях, являются кислотно-основные свойства [1].

В данной работе рассматриваются кислотно-основные свойства поверхности кремнеземов и алюмосиликатов разной природы. В качестве объектов исследования были использованы аморфный диоксид кремния минерального (реактив «Кремниевая кислота водная», ГОСТ 4214-78; коммерческий продукт Полисорб МП) и биогенного происхождения, полученный из рисовой шелухи и соломы, и наземной части хвоща полевого по различным схемам – окислительным обжигом (схема 1), окислительным обжигом с предварительной обработкой 0,1 М раствором соляной кислоты (схема 2) и осаждением из щелочных растворов (схема 3). Для алюмосилика-



VIII ISCEE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и Молодежная школа по радиоэкологии

тов были выбраны природные (вспученный вермикулит Кокшаровского и Ковдорского месторождений, отличающиеся разным происхождением) и биогенные образцы, синтезированные из щелочных гидролизатов рисовой шелухи и соломы. Кислотно-основные свойства поверхности сорбентов изучали методом адсорбции индикаторов Гаммета из водной среды.

Анализ распределения центров адсорбции индикаторов на поверхности биогенного кремнезема из рисовой шелухи и соломы, полученных по схемам 1 и 2, показал, что они характеризуются наличием льюисовских кислотных ($pK_a + 16,8$), бренстедовских основных ($pK_a + 9,45; 10,00$), нейтральных ($pK_a + 6,40; 7,15$) и кислотных ($pK_a + 2,5$) активных центров. Основные различия заключаются в их количестве в зависимости от вида сырья и схемы получения, при этом наблюдается определенная зависимость от сорта растения. Осажденные образцы из рисовой шелухи и соломы (схема 3) имеют преимущественно основные центры Бренстеда ($pK_a + 7,15; +10,00$) и их число практически не зависит от вида сырья и сорта растения. На поверхности кремнезема минерального происхождения преобладают кислотные центры Бренстеда ($pK_a + 3,46$) [2].

Кремнийсодержащие образцы из надземной части хвоща полевого имеют на своей поверхности активные центры в таких же областях, как и кремнезем из рисовой шелухи и соломы, выделенный в аналогичных условиях, – при $pK_a + 16,80; +2,50; +7,15; +9,45$. Отличие заключается в количестве льюисовских кислотных центров в образцах, полученных по схеме 1, которая содержит меньше центров Льюиса, возможно, из-за наличия в них кристаллической формы диоксида кремния [3].

Свойства поверхности алюмосиликатов из рисовой шелухи и соломы определяются наличием центров в бренстедовской кислотной ($pK_a + 2,5$ и $3,46$), нейтральной ($pK_a + 6,4$) и основной ($pK_a + 9,45$) областях, а также в льюисовской кислотной ($pK_a + 16,8$) области. Распределение центров адсорбции на поверхности вспученного вермикулита из разных месторождений, отличается от синтетических менее интенсивными полосами сорбции индикаторов, описывающими активные центры, находящиеся в бренстедовских нейтральной ($pK_a + 6,4; +7,15$) и основной ($pK_a + 9,45$) областях, и незначительным количеством кислотных центров Льюиса ($pK_a + 16,8$) и Бренстеда ($pK_a + 1,02; +2,5$) [4].

Результаты проведенных исследований показали, что поверхность кремнеземов и алюмосиликатов характеризуется наличием активных кислотно-основных центров, что позволяет их использовать, как недорогие экологичные сорбционные материалы.



Список литературы

2. Танабе, К. Твердые кислоты и основания / К. Танабе. – Москва : Мир, 1973. – 184 с.
3. Кислотно-основные свойства аморфного диоксида кремния из соломы и шелухи риса / О. Д. Арефьева, П. Д. Пироговская, А. Е. Панасенко [и др.] // Химия растительного сырья. – 2021. – № 1. – С. 327-335.
4. Кислотно-основные свойства кремнийсодержащих соединений, выделенных из хвощей (*Equisetum Equisetaceae*) / О. Д. Арефьева, П. Д. Пироговская, Л. А. Земнухова, А. В. Ковехова // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2020. – Т. 10, № 1. – С. 21-28.
5. Acid-base properties of aluminosilicates from rice husk and straw / O. D. Arefieva, P. D. Pirogovskaya, A. E. Panasenko, L.A. Zemnukhova // SN Applied Sciences. – 2020. – Vol. 2, Iss. 5. – Art. 894.

УДК 544.726

СОРБЦИЯ ИОНОВ ЦЕЗИЯ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ КАЛЬЦИЯ

Гордиенко П.С.¹, Ярусова С.Б.^{1,2}, Нехлюдова Е.А.^{1,2}, Шабалин И.А.¹, Сомова С.Н.¹,
Супонина А.П.¹

¹*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Владивосток, Россия*

²*Владивостокский государственный университет экономики и сервиса,
Владивосток, Россия*

e-mail: yarusova_10@mail.ru

Синтез новых неорганических материалов, используемых для сорбции и иммобилизации долгоживущих радионуклидов, в частности, ^{137}Cs и ^{90}Sr , входит в перечень важнейших задач в области обращения с радиоактивными отходами. Известно, что для селективной сорбции долгоживущих опасных и промышленно востребованных радионуклидов широко используют алюмосиликаты природного и синтетического происхождения, а также их модифицированные формы.



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

Ранее авторами данной работы были исследованы сорбционные свойства синтетических наноструктурированных алюмосиликатов кальция с соотношением Al:Si, равным 2:2, 2:6, 2:10, полученных в многокомпонентной системе $\text{CaCl}_2\text{--AlCl}_3\text{--KOH--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$, по отношению к ионам Sr^{2+} и Cs^+ [1, 2].

Целью настоящей работы является синтез алюмосиликатов Na-формы с заданным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 2:1; 4:1; 6:1; 8:1; 10:1, с последующим химическим модифицированием ионами кальция (при температуре не выше 100°C) и исследование их сорбционных свойств по отношению к ионам Cs^+ .

Рентгеноаморфные образцы алюмосиликатного состава $\text{M}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2k}\text{O}_{2(2k+2)}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{M}=\text{Na}$; $k=1, 2, 3, 4, 5$) были синтезированы путем растворения кремнезема в гидроксиде натрия с получением жидкого стекла с последующим смешением полученного раствора с раствором хлорида алюминия. Соотношения компонентов рассчитывали таким образом, чтобы получать алюмосиликаты с заданным значением $k=\text{Si}/\text{Al}$ и конечным значением pH раствора, равным 7 [3].

Для получения цеолитов Ca-формы синтезированные алюмосиликаты (цеолиты) Na-формы выдерживали в насыщенном растворе хлорида кальция CaCl_2 квалификации «ч.» в течение 2 ч при слабом кипении, осадок отделяли через фильтровальную бумагу, промывали горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ионы и сушили при 105°C .

Согласно данным энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного метода, в результате модификации были получены образцы следующего элементного состава, масс. % (моль) (без учета воды):

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (I): Ca-27.0 (0.67); Al-32.6 (1.2); Si-28.5 (1.0);

$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ (II): Ca-24.38 (0.61); Al-24.08 (0.89); Si-50.9 (1.8);

$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ (III): Ca-22.0 (0.55); Al-21.2 (0.78); Si-53.1 (1.9);

$\text{CaAl}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$ (IV): Ca-19.605 (0.49); Al-15.87 (0.58); Si-63.8 (2.3);

$\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$ (V): Ca-14.4 (0.36); Al-17.1 (0.63); Si-68.5 (2.5).

При таком методе химического модифицирования исходного алюмосиликата натрия в полученных образцах алюмосиликатов кальция натрия не обнаружено. Отмечено уменьшение удельной поверхности образцов в 2-2.5 раза по сравнению с исходными (немодифицированными).

Опыты по сорбции ионов цезия проводили в статических условиях из водных растворов хлорида цезия с концентрацией ионов Cs^+ до $75.0 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ при температуре 20°C и Т:Ж = 1:100.

Содержание ионов Cs^+ в растворах определяли атомно-абсорбционным методом на двулучевом спектрометре Solaar 6 M (Thermo, США) по аналитической линии 852.1 нм. Предел обнаружения ионов Cs^+ в водных растворах составляет $0.01 \text{ мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$.

На рис.1 приведены полученные зависимости сорбционной емкости от концентрации ионов Cs^+ в растворе.

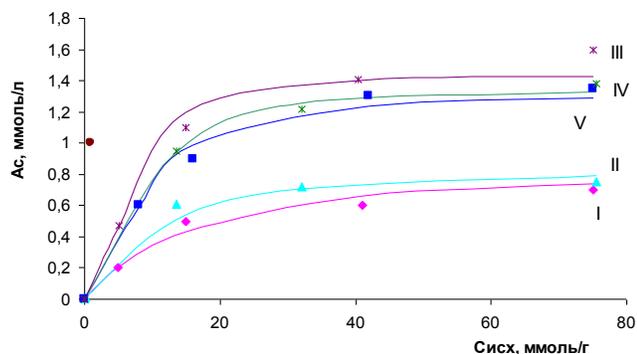


Рис. 1. Для оценки сорбционных свойств образцов изотермы сорбции анализировали в соответствующих координатах уравнения Ленгмюра:

$$\frac{C_p}{A_c} = \frac{1}{A_m \cdot k} + \frac{C_p}{A_m},$$

где C_p – равновесная концентрация ионов Cs^+ в растворе, A_m – максимальная сорбционная емкость, k – константа Ленгмюра. Величину A_m в уравнении Ленгмюра определяли графически путем линейризации изотермы.

Найденные параметры уравнения Ленгмюра представлены в таблице.

Таблица 1. Параметры уравнения Ленгмюра, полученные при анализе изотерм сорбции ионов Cs^+

Образец	Параметры уравнения Ленгмюра		
	A_{\max} , ммоль·г ⁻¹	k , л·ммоль ⁻¹	R^2
I	0.841	0.11	0.9842
II	0.844	0.21	0.9900
III	1.45	1.18	0.9924
IV	1.37	0.55	0.9776
V	1.34	0.39	0.9772

Из представленной таблицы видно, что модель Ленгмюра является подходящей для описания сорбции ионов Cs^+ исследуемыми соединениями, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции. Полученные данные показывают определенные различия в величинах максимальной сорбционной емкости между образцами в зависимости от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Для алюмосиликатов III-V сорбционная емкость по ионам Cs^+ выше, чем для образцов I и II. Наибольшее значение сорбционной емкости A_{max} установлено для образца III, и достигает значения $1.45 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ ($192.7 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$).

Работа выполнена в рамках гос. задания Института химии ДВО РАН №0205-2021-0002.

Список литературы

1. Синтетические алюмосиликаты кальция и их сорбционные свойства по отношению к ионам Sr^{2+} / П.С. Гордиенко, И.А. Шабалин, А.П. Супонина, С.Б. Ярусова, В.Г. Курявый, В.В. Железнов, Т.А. Кайдалова, Д.Х. Шлык // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61, № 8. – С. 993–1000. **DOI:** 10.7868/S0044457X16080092
2. Сорбция ионов цезия наноструктурированными алюмосиликатами кальция / П.С. Гордиенко, И.А. Шабалин, С.Б. Ярусова, А.П. Супонина, И.Г. Жевтун// Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, № 10. – С. 1534–1541. **DOI:** 10.7868/S0044453716100125
3. Влияние температуры на кинетику сорбции ионов цезия модифицированными алюмосиликатами /П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, С.Н. Сомова, И.А. Шабалин, Е.А. Нехлюдова, М.С. Телушко// Сборник тезисов IX Межвузовской конференции-конкурса (с международным участием) научных работ студентов имени члена-корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина «Физическая химия – основа новых технологий и материалов», 18 ноября 2020 г., г. Санкт-Петербург. – СПб.: Типография «НОВБЫТХИМ», 2020. – С.285–287.



VIII ISCE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

УДК 544.726

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ЦЕЗИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

Гордиенко П.С.¹, Ярусова С.Б.^{1,2}, Нехлюдова Е.А.^{1,2}, Шабалин И.А.¹,
Сомова С.Н.¹, Супонина А.П.¹

¹*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Владивосток, Россия*

²*Владивостокский государственный университет экономики и сервиса,
Владивосток, Россия*

e-mail: yarusova_10@mail.ru

Природные и синтетические силикаты и алюмосиликаты различного состава и структуры широко исследуются с позиции их применения для сорбции и иммобилизации долгоживущих радионуклидов.

Ранее авторами [1, 2] были проведены исследования по изучению сорбционных свойств синтетических наноструктурированных алюмосиликатов калия с соотношением Si/Al от 1 до 5 и удельной поверхностью 58.3–182.8 м²·г⁻¹ по отношению к ионам Cs⁺. Установлено, что в исследуемом ряду алюмосиликатов значения максимальной сорбционной емкости варьируют от 1.7 до 4.2 ммоль·г⁻¹.

В работе [3] приводятся данные по сорбционным свойствам синтетических наноструктурированных алюмосиликатов кальция с соотношением Al:Si, равным 2:2, 2:6, 2:10, полученных в многокомпонентной системе CaCl₂–AlCl₃–KOH–SiO₂–H₂O. Для образца CaAl₂Si₁₀O₂₄·mH₂O с удельной поверхностью 121.0 м²·г⁻¹ получены данные по кинетике, определена энергия активации катионного обмена при сорбции ионов Cs⁺. Показано, что для исследуемых соединений характерны высокие скорости катионного обмена при статических условиях сорбции (не более нескольких минут), что обусловлено низкой энергией активации процесса, которая составляет порядка 10–13 кДж·моль⁻¹, и морфологией образцов [3].

Исследование сорбции цезия в интервале температур 20–70°C цеолитами Ca-формы, полученными путем химического модифицирования рентгеноаморфных алюмосиликатов Na-формы с заданным отношением SiO₂/Al₂O₃, равным 2:1; 6:1; 10:1, показали, что энергия активации процесса сорбции не превышает 10 кДж·моль⁻¹, что характерно для процессов, связанных с

катионным обменом в силикатах [4]. Данная работа является продолжением вышеуказанных исследований [4] и посвящена исследованию кинетических закономерностей сорбции цезия цеолитами Ca-формы, полученными путем химического модифицирования рентгеноаморфных алюмосиликатов Na-формы с заданным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 2:1; 4:1; 6:1; 8:1; 10:1.

Для образцов $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ параметры по кинетике сорбции ионов цезия получены из водных растворов хлорида цезия с концентрацией Cs^+ 3.60–4.49 ммоль·л⁻¹ при температурах 20, 40 и 70°C, соотношении Т:Ж = 1:100. Время сорбции составляло 0.05, 0.117, 0.25 и 0.5 ч.

Содержание ионов Cs^+ в растворах определяли атомно-абсорбционным методом на двухлучевом спектрометре Solaar 6 M (Thermo, США) по аналитической линии 852.1 нм. Предел обнаружения ионов Cs^+ в водных растворах составляет 0.01 мкг·мл⁻¹.

Временные зависимости сорбционной емкости полученных образцов при различных температурах приведены на рис. 1.

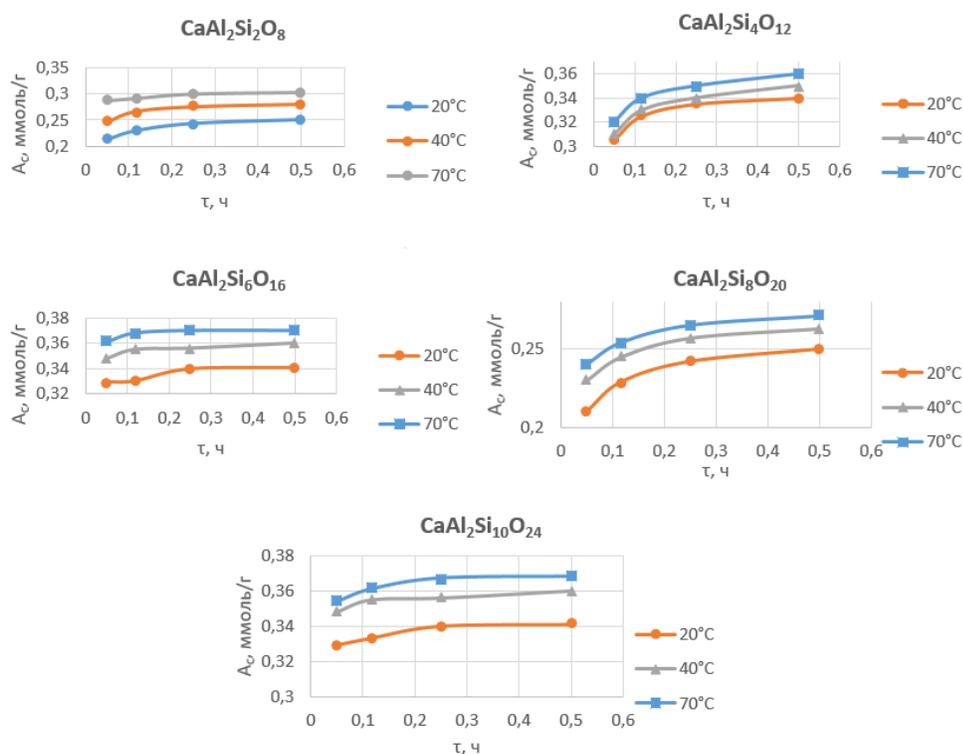


Рис. 1. Зависимости сорбционной емкости алюмосиликатов кальция от времени при температурах 20, 40 и 70°C.



Как видно из представленных зависимостей, для всех исследуемых образцов характерно повышение сорбционной емкости с повышением температуры и увеличением продолжительности контакта сорбента с сорбатом.

Максимальная сорбционная емкость повышается с повышением температуры от 20 до 70°C для образца $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ до 0.3 ммоль·г⁻¹; для образца $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ до 0.36 ммоль·г⁻¹; для образца $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ до 0.37 ммоль·г⁻¹; для образца $\text{CaAl}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$ до 0.27 ммоль·г⁻¹; для образца $\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$ до 0.37 ммоль·г⁻¹.

Работа выполнена в рамках гос. задания Института химии ДВО РАН №0205-2021-0002.

Список литературы

1. Сорбционные свойства наноструктурированного алюмосиликата калия / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, И.А. Шабалин [и др.]. // Радиохимия. – 2014. – Т.56, № 6. – С. 518–523.
2. Состав, структура и сорбционные свойства наноструктурированных алюмосиликатов / П.С. Гордиенко, И.А. Шабалин, С.Б. Ярусова [и др.]// Химическая технология. – 2017. – Т.18, № 1. – С. 2–8.
3. Сорбция ионов цезия наноструктурированными алюмосиликатами кальция / П.С. Гордиенко, И.А. Шабалин, С.Б. Ярусова, А.П. Супонина, И.Г. Жевтун// Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, № 10. – С. 1534–1541. DOI: 10.7868/S0044453716100125
4. Влияние температуры на кинетику сорбции ионов цезия модифицированными алюмосиликатами /П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, С.Н. Сомова, И.А. Шабалин, Е.А. Нехлюдова, М.С. Телушко// Сборник тезисов IX Межвузовской конференции-конкурса (с международным участием) научных работ студентов имени члена-корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина «Физическая химия – основа новых технологий и материалов», 18 ноября 2020 г., г. Санкт-Петербург. – СПб.: Типография «НОВБЫТХИМ», 2020. – С.285–287.



VIII ISCE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

УДК 504.75.05

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ АНТИБИОТИКИ-ПРИРОДНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ ДЛЯ
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ОЧИСТКЕ АНТИБИОТИКО-СОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ**

Гальченко Д. С., Соколова Л. И., Шапкин Н. П., Разов В. И.

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

e-mail: galchenko_ds@mail.ru

Антибиотики - биологически активные вещества, которые применяются не только для лечения заболеваний человека, но и в качестве лекарственных средств для стимуляции роста и профилактики заболеваний животных (антибиотики тетрациклиновой группы, группы амфениколов, хинолонов, сульфаниламидов, пенициллинов и т.д.) [1,2]. Ряд антибиотиков обладает непосредственным токсическим действием, которое проявляется в виде поражения печени, почек, слухового нерва и центральной нервной системы, нарушения синтеза витамина К и проявления кровотечений. Высокой генотоксичностью и канцерогенностью характеризуется левомицетин [2]. Таким образом, применение антибиотиков в производстве пищевых продуктов животного происхождения оказывает выраженное неблагоприятное действие на бактериальную флору окружающей среды.

К настоящему времени присутствие антибиотиков обнаружено в сточных водах Китая, Индии, Кении, Японии, США, Мексики, Германии, Вьетнама, Великобритании, Швейцарии, Италии, России, Португалии, Сербии и Южной Кореи, Эстонии.

Для извлечения антибиотиков из водных объектов широкое распространение получил метод твердофазной экстракции с применением сорбентов, на основе природных алюмосиликатов [3,4].

Целью работы является исследование физико-химических особенностей сорбционных взаимодействий антибиотиков-природные алюмосиликаты для использования в очистке антибиотико-содержащих стоков.

В качестве объектов для исследования выбраны вермикулит Кокшаровского месторождения, каолинит Сухоложского месторождения и монтмориллонитовая глина, добываемая на острове Русском.



Проведено исследование сорбции антибиотиков на выбранных сорбентах в статическом режиме. Изучено элюирование антибиотиков с сорбентов различными методами. Максимальная степень поглощения, достигнутая для антибиотиков левомецетина, тетрациклина, цефазолина и ципрофлоксацина при использовании сорбента на основе вермикулита, составила $52,31 \pm 7,85\%$, $>99\%$, $73,00 \pm 10,95\%$, $>99\%$ соответственно. Показано, что время, при котором сорбция антибиотика достигает максимума, составляет 10 минут для левомецетина, тетрациклина и ципрофлоксацина и 60 минут для цефазолина. Значительное элюирование с сорбента при использовании подкисленного водного раствора наблюдалось только для антибиотика левомецетина при использовании всех исследованных сорбентов. При элюировании антибиотиков кипячением высокие значения степени элюирования наблюдались для цефазолина и левомецетина.

Физические свойства исследовались методами рентгенофазового анализа, позитронно-аннигиляционной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что сорбция происходит за счет интеркаляции молекул антибиотика. Рассчитаны объемы ловушек сорбента, которые составляют $153,6 \text{ \AA}^3$; $212,6 \text{ \AA}^3$; 217 \AA^3 ; $266,1 \text{ \AA}^3$; $188,1 \text{ \AA}^3$ для исходного вермикулита и вермикулита с добавлением левомецетина, тетрациклина, цефазолина и ципрофлоксацина соответственно.

На модельной системе исследована возможность использования сорбента на основе вермикулита для очистки сточных вод от остаточных количеств антибиотиков. Тетрациклин, цефазолин и ципрофлоксацин сорбируются полностью при массах внесенных антибиотиков от 1,00 мг до 4,00 мг суммарно. Степень поглощения левомецетина при низких содержаниях исследуемых антибиотиков в растворе достигает 40 %, однако с увеличением нагрузки на сорбент до 4 мг антибиотиков суммарно количество поглощенного антибиотика падает до 2 %.

Список литературы

1. Tissue-specific bioaccumulation of human and veterinary antibiotics in bile, plasma, liver and muscle tissues of wild fish from a highly urbanized region / Z. Jian-Liang, L. You-Sheng., L. Wang-Rong, J. Yu-Xia, S. Hao-Chang, Z. Qian-Qian, C. Xiao-Wen, Y. Yuan-Yuan, C. Jun, L. Shuang-Shuang, P. Chang-Gui, H. Guo-Yong, Y. Guang-Guo // *Environmental Pollution*. – 2015. – Vol. 198. – P.15-24.
2. Антибиотики в объектах аквакультуры и их экологическая значимость. Обзор / Л.В. Шульгина, Е.В. Якуш, Ю.П. Шульгин, В.В. Шендерюк, Н.Н. Чукалова, Л.П. Бахолдина // *Известия ТИНРО*. – 2015. – Т. 181. – С. 216-230.



VIII ISCEE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

3. Белюстова, К.О. Определение содержания левомицетина в пищевых продуктах с различной массовой долей жира / К.О. Белюстова, Л.И. Соколова // Техника и технология пищевых производств. – 2011. – № 3. – С. 1-5.
4. Павлюченко, Ю.А. Исследование возможности применения природных алюмосиликатов для очистки сточных вод рыбозаводов от антибиотиков / Ю.А. Павлюченко, Л.И. Соколова, Н.П. Шапкин // Национальная ассоциация ученых. – 2015. – № 2-2, – Т. 7. – С. 160-161.

УДК 542.06

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМ ПРОДУКТОМ ИЗ РИСОВОЙ МУЧКИ**

Евстропов Н.Е.¹, Ковехова А.В.^{1,2}, Арефьева О.Д.^{1,2}, Макаренко Н.В.², Земнухова Л.А.²

¹Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

e-mail: evstropov.ne@dvfu.ru

Ежегодно сельскохозяйственная промышленность производит большое количество отходов растительного происхождения. Эти отходы могут представлять интерес в качестве источников различных химических соединений. Так, например, отход шлифовки риса, называемый рисовой мулкой (РМ) или отрубями, может использоваться для получения фитина. Фитин – это кальциево-магниевая соль фитиновой или мио-инозитгексафосфорной кислоты, которая представляет собой сложный эфир циклического шестиатомного полиспирта мио-инозитола и шести остатков ортофосфорной кислоты. Данное вещество может применяться для очистки воды от тяжелых металлов, как антиоксидант, консервант, ингибитор коррозии металлов, а также в некоторых лекарственных средствах [1-4].

Целью настоящей работы являлась разработка технологических схем получения фосфорсодержащего продукта из муки риса и использование его для извлечения ионов металлов из водных растворов.

В качестве объекта исследования использовали РМ, полученную при шлифовке риса на заводе в с. Луговой Приморского края (сорт риса выведен в КНР).



В данной работе были предложены две технологические схемы получения фосфорсодержащего продукта из РМ, которые основываются на кислотном гидролизе. Различия между ними заключаются в способе удаления из гидролизата высокомолекулярных соединений: экстракцией смесью этанола и хлороформа с выходом конечного продукта 6 % или ультрафильтрацией с выходом 7 %.

Полученные образцы исследовали методами ИК-спектроскопии, энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Элементный состав фосфорсодержащих продуктов, полученных по разным схемам, незначительно отличается – основным элементом является фосфор, в качестве сопутствующих обнаружены Mg, Na, K, Si и Ca. ИК-спектры образцов схожи и соответствуют ИК-спектрам коммерческого фитина, в них присутствуют полосы поглощения, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям PO_4^{3-} и OH групп. Согласно данным рентгенофазового анализа, полученные продукты находятся в рентгеноаморфном состоянии.

Исследован процесс извлечения ионов Al^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Sr^{2+} из водных растворов фосфорсодержащим продуктом, полученным по схеме с использованием ультрафильтрации. Установлено, что степень их извлечения зависит от соотношения образец: раствор, начальной концентрации ионов металлов в растворе, времени контакта и значения pH среды.

Проведена сравнительная характеристика степени извлечения фосфорсодержащим продуктом из водных растворов указанных выше катионов металлов с полученными ранее данными для Bi(III) и Cr(III) . Показано, что величина поглощения уменьшается в рядах $\text{Cr}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Bi}^{3+}$ (от 13,0 мг/г до 4,9 мг/г) и $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ (от 8,9 мг/г до 7,5 мг/г).

Таким образом, данное исследование предлагает принципиальную возможность применения экологически безопасных материалов из отходов производства риса для удаления ионов металлов из водных растворов.

Список литературы

1. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов сорбентом из отходов производства риса / Н. В. Макаренко, С. Б. Ярусова, Ю. А. Азарова, Л. А. Земнухова // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2015. – № 4. – С. 94-99.
2. Фосфорсодержащие продукты из отходов производства риса и их антикоррозионные свойства / Н. В. Макаренко, У. В. Харченко, А. Б. Слободюк, Л. А. Земнухова // Химия растительного сырья. – 2013. – № 3. – С. 255-260.



VIII ISCEE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

3. Antioxidant activity of phytic acid hydrolysis products on iron ion-induced oxidative damage in biological system / S. Miyamoto, K. Murota, G. Kuwataz, M. Imai. // ACS Symposium Series; DC, Washington, 2002. Ch. 18. – P. 241-250. – DOI 10.1021/bk-2002-0807.ch018
4. Разработка и исследование гидрофильных гелей с фитиновой кислотой и ксимедоном для лечения ожоговых ран в эксперименте на крысах / Н. Б. Мельникова, М. В. Сидорова, Д. С. Малыгина, А. К. Мартусевич, С. П. Перетягин, Л. Н. Нистратова, О. А. Медведева, А. Е. Большакова // Медицинский альманах. – 2014. – вып. № 3. – С. 165-169.

УДК 661.68:546.863

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ Sb^{3+} КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ ИЗ
ШЕЛУХИ И СОЛОМЫ РИСА**

Холомейдик А.Н., Панасенко А.Е.

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток,
Россия*

e-mail: anyaniky@gmail.com

В настоящее время наблюдается повышенное содержание соединений сурьмы в грунтовых и поверхностных водах, избыточное количество которой оказывает негативное воздействие на организм человека и окружающую среду.

Цель работы: исследовать возможность использования кремнийсодержащих продуктов переработки отходов производства риса для удаления ионов сурьмы из водных растворов.

В качестве объектов исследования выбраны кремнийсодержащие материалы различного состава, полученные по схемам, описанным ранее в [1–3]. Перечень образцов и их характеристика представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика образцов

Образец	Сырье*, Способ получения	Состав, %	$S_{уд.}$, м ² /г по МГ
1	РШ, [1]	SiO ₂ – 53.90; C – 39.05	300
2	РШ, [1]	SiO ₂ – 99.90	295
3	РС, [2]	SiO ₂ – 51.09; Al ₂ O ₃ – 39.78; Na ₂ O – 13.53	470
4	РШ, [3]	SiO ₂ – 92.50; Fe ₂ O ₃ – 3.13	56.7

*РШ – шелуха риса; РС – солома риса;

Для получения исследуемых образцов в качестве прекурсора выступают отходы производства риса, однако разные схемы позволяют получить материалы, отличные по составу и свойствам, включая смешанный продукт (обр. 1, имеющий в составе SiO₂ и C), высокочистый аморфный кремнезем (обр. 2, SiO₂), алюмосиликат натрия (обр. 3) и железосодержащий композитный материал (обр. 4).

Для оценки возможности удаления соединений сурьмы исследуемыми образцами были построены кривые извлечения ионов Sb³⁺ из водных растворов SbF₃ с концентрацией ионов 20–800 мг/л в статических условиях (рис. 1).

Анализ кривых (рис. 1) показал, что наибольшей эффективностью для извлечения сурьмы обладает алюмосиликат натрия (обр. 3), выделенный из соломы риса. Углеродсодержащий образец 1, полученный путем обжига рисовой шелухи при температуре 500 °С, обладает наименьшей сорбционной емкостью по отношению к ионам сурьмы, как и чистый аморфный кремнезем (обр. 2). Дополнительная пропитка аморфного кремнезема водным раствором оксалата железа позволяет получить после прокаливания железосодержащий композитный материал с более высокой сорбционной емкостью по сравнению с чистым кремнеземом, однако емкость полученного материала все же ниже, чем у алюмосиликата. Тем не менее, благодаря наличию парамагнитных свойств, изученных в [3], данный материал может быть рекомендован для дальнейшего изучения в качестве сорбента медицинского назначения для адресной доставки фторидных соединений сурьмы, обладающих противоопухолевыми свойствами [4].

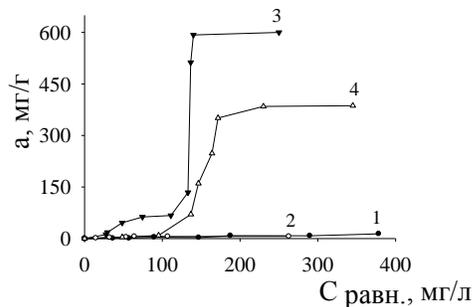


Рис.1. Кривые извлечения ионов Sb^{3+} кремнийсодержащими образцами 1–4.

Таким образом показано, что термической обработки отходов производства риса не достаточно для получения эффективного материала для удаления ионов сурьмы из водных растворов. Гораздо более высокой способностью к извлечению Sb^{3+} обладает алюмосиликат натрия, полученный из отходов производства риса. Железосодержащий композит на основе биогенного кремнезема, несмотря на более низкую эффективность по сравнению с алюмосиликатом натрия, имеет перспективу использования в качестве сорбента медицинского назначения для доставки фторидных соединений сурьмы, обладающих противоопухолевыми свойствами.

Список литературы

1. Исследования условий получения, состава примесей и свойств аморфного диоксида кремния из отходов производства риса / Л.А. Земнухова, Г.А. Федорищева, А.Г. Егоров, В.И. Сергиенко // Журнал прикладной химии. – 2005. – №. 2. – С. 324-328.
2. Алюмосиликаты из соломы риса: получение и сорбционные свойства / А.Е. Панасенко, П.Д. Борисова, О.Д. Арефьева, Л.А. Земнухова // Химия растительного сырья. – 2019. – № 3. – С. 291-298.
3. Магнитные свойства композиционных материалов на основе аморфного кремнезема растительного и минерального происхождения / А. Е. Панасенко, И. А. Ткаченко, А. А. Квач, Л. А. Земнухова // Журнал неорганической химии – 2017. – № 7. – С. 972-976.
4. Пат. 2298407. Российская Федерация А 61 К 33/24, А 61 Р 35/00, С 01 G 30/02. Противоопухолевый препарат / Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Мамонтова В.А., Федорищева Г.А.; заявитель и патентообладатель Институт химии ДВО РАН. - 2004106811/15, заявл. 09.03.04; опубл. 10.05.07, Бюл №13 – 7с.



VIII ISCE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

УДК 633.18:544.723.21

ОЧИСТКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ Cu(II), Zn(II) И Cr(VI) БИОСОРБЕНТАМИ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК РИСА

Кастро Д.¹, Арефьева О.Д.^{1,2}, Моргун Н.П.¹, Ковехова А.В.^{1,2}, Земнухова Л.А.²

¹Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

e-mail: fidavo21@gmail.com

Альтернативным методом очистки сточных вод от тяжелых металлов является биосорбция, которая представляет собой тип адсорбции с использованием органического материала – биосорбента. В качестве биосорбентов применяют агропромышленные отходы, такие как шелуха, солома, семена фруктов и другие.

Цель работы – исследовать сорбцию ионов Cu(II), Zn(II) и Cr(VI) из водных растворов биосорбентами на основе плодовых оболочек риса.

Объектом исследования была шелуха риса (*Oryza sativa*) сорта «Долинный» дальневосточной селекции, созданного в ФГБНУ «ФНЦ агробiotехнологий Дальнего Востока им. А.К. Чайки» (г. Уссурийск). Для получения биосорбентов рисовая шелуха была обработана различными растворителями: щелочью (0,5; 0,25; 0,1 моль/л растворами NaOH), кислотами (0,1 моль/л растворами HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) и дистиллированной водой.

Результаты исследований показали, что наиболее низкие выходы продуктов получены для биосорбентов, обработанных гидроксидом натрия, и с увеличением концентрации NaOH количество образца уменьшается от 78 % до 59 %. Выход образцов после кислотной обработки находится в одинаковых пределах и составляет 83–87 %. В составе полученных образцов было установлено содержание водорастворимых веществ в воде, пентазанов, лигнина, целлюлозы, легко- и труднорастворимых полисахаридов, которое зависит от вида обработки.

Образцы охарактеризованы методом ИК–спектроскопии. Идентифицированы полосы поглощения валентных (3427 см⁻¹) и деформационных (1637 см⁻¹) колебаний гидроксильных групп, различные колебания C–H-, C–O- и O–H-связей (1500–900 см⁻¹), валентных колебаний C=O в сложноэфирной группе (1734 см⁻¹), скелетные колебания бензольного кольца при (~ 1500 см⁻¹), свойственные лигнину. В спектрах также наблюдаются полосы поглощения де-



формационных (465 см^{-1}) и валентных (симметричных и асимметричных) колебаний (800 см^{-1} и 1076 см^{-1}) силоксановых связей Si-O-Si. Следует отметить, что в спектрах биосорбентов, обработанных гидроксидом натрия, полосы поглощения силоксановых связей становятся менее выраженными.

Морфология поверхности биосорбентов зависит от способа обработки. Биосорбент, обработанный водой, имеет компактную структуру с небольшим количеством пор. Обработка кислотой и щелочью способствует формированию нерегулярной цилиндрической пористой структуры.

Сравнительная характеристика сорбции ионов металлов показала, что наилучшие результаты для всех ионов металлов были достигнуты при щелочной обработке: Cu(II) – 79 %, Zn(II) – 88-91 %, Cr(VI) – 13-29 %.

Полученные кинетические кривые были проанализированы при помощи моделей диффузионной (Морриса–Вебера, псевдо–первого порядка) и химической кинетики (псевдо–второго порядка, Еловича). Расчет параметров кинетических уравнений показал, что процесс сорбции Cu(II), Zn(II) и Cr(VI) биосорбентами из плодовых оболочек риса лимитируется смешанно–диффузионным процессом и взаимодействием с функциональными поверхностными группами. По термодинамическим параметрам установлено, что сорбция Cu(II) и Zn(II) является самопроизвольным экзотермическим процессом, сорбция Cr(VI) протекает несамопроизвольно с поглощением теплоты.

Исследована сорбция ионов Cu(II), Zn(II) и Cr(VI) из водных растворов в зависимости от их концентрации. Показано, что в изученном диапазоне концентраций процесс адсорбции Cu(II) (от 5 до 40 мг/л), Zn(II) (от 2 до 35 мг/л) и Cr(VI) (от 1 до 20 мг/л) подчиняется модели Ленгмюра и определяется взаимодействием с активными поверхностными центрами. Полученные результаты указывают на то, что щелочная обработка способствует увеличению $S_{уд}$ и, соответственно, предельной адсорбции.

Сорбция ионов металлов существенно зависит от значения pH, которое влияет на поверхностные свойства адсорбента через диссоциацию функциональных групп и изменение поверхностного заряда. В настоящей работе показано, что для биосорбентов, имеющих протонированную поверхность, сорбция Cu(II) и Zn(II) с увеличением pH снижается, для гидроксидированных – практически не зависит от среды раствора. Биосорбция хрома (VI) не зависит от типа поверхности и при повышении значения pH снижается.



Таким образом, из агропромышленных отходов (рисовой шелухи) методом простой обработки растворами кислот, водой и гидроксидом натрия получены лигницеллюлозные биосорбенты, которые обладают поглощающими свойствами по отношению к ионам Cu(II), Zn(II) и Cr(VI).

УДК 544.478-03

ВЛИЯНИЕ ИСТОЧНИКА КРЕМНЕЗЕМА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$

Арефьева О.Д.^{1,2}, Николаева Д.А.¹, Васильева М.С.^{1,2}, Земнухова Л.А.²

¹Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

[e-mail: nikolaeva.da@students.dvfu.ru](mailto:nikolaeva.da@students.dvfu.ru)

В настоящее время фотокатализаторы на основе оксида висмута активно исследуют благодаря нетоксичности, химической стабильности и простым способам получения. Для увеличения площади поверхности катализатора и фотокаталитической активности можно использовать композиционные фотокатализаторы «фотокатализатор-носитель» [1]. В качестве носителя применяют диоксид кремния, так как он повышает адсорбируемость многих фотокаталитически разлагаемых веществ на поверхности фотокатализатора [2]. Кроме того, в результате взаимодействия оксидов кремния и висмута могут образовываться фотоактивные силикаты висмута, в частности Bi_2SiO_5 . В настоящей работе были получены гетероструктурные фотокатализаторы $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ на основе кремнезема различной природы – минерального и биогенного из рисовой шелухи (РШ) и соломы (РС), а также исследована их фотокаталитическая активность в реакции деградации метилового оранжевого (МО).

Образцы фотокатализаторов 1-Bi-Si, 2-Bi-Si, 3-Bi-Si и 4-Bi-Si (массовое содержание SiO_2 15 %) получены на основе кремнезема биогенного происхождения, выделенного из РШ и РС сорта «Долинный» (Приморский край, п. Тимирязевский) по двум схемам: окислительным обжигом с предварительной обработкой 0,1 М HCl (1-Bi-Si, 2-Bi-Si) и осаждением из щелочных растворов (3-Bi-Si, 4-Bi-Si). Для получения образцов 5-Bi-Si и 6-Bi-Si были использованы коммерческие реактивы SiO_2 (ГОСТ 9428-73) и $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4214-78). Фотокатализаторы были

получены простым методом механического перемешивания без применения каких-либо растворителей [3].

Элементный анализ образцов выполнен на спектрометре EDX 800 HS (Shimadzu, Япония), рентгенофазовый анализ – на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия). Точку нулевого заряда (т.н.з.) образцов изучали по способу Зёренсена-де Брюина. Фотокаталитические свойства полученных образцов (загрузка 1 г/л) оценивали на примере реакции деградации МО (рН 6,8; С=10 мг/л) при облучении УФ-светом.

Установлено, что самой большой фотокаталитической активностью обладают образцы 3-Bi-Si (85 %) и 4-Bi-Si (81 %), синтезированные из осажденного диоксида кремния из РШ и РС в качестве прекурсора. Степени разложения МО (χ %) в присутствии композитов на основе термического кремнезема из РШ (1-Bi-Si) и минеральной природы (5-Bi-Si и 6-Bi-Si) статистически не отличаются и находятся в пределах от 67 до 74 %. Низкая степень разложения МО (16 %) установлена для фотокатализатора, полученного из термического кремнезема РС (2-Bi-Si).

Высокая фотокаталитическая активность образцов 3-Bi-Si и 4-Bi-Si, по-видимому, связана с тем, что их поверхность при рН раствора МО (6,8) заряжена положительно, что способствует взаимодействию с анионным красителем. Поверхность менее активных образцов 1-Bi-Si, 2-Bi-Si, 5-Bi-Si, 6-Bi-Si практически не имеет заряда. Кроме этого, особенностью поверхности осажденных кремнеземов, полученных в щелочной среде, является присутствие анионных гидроксидов [4], способных участвовать в образовании реакционноспособных гидроксильных радикалов OH^\bullet . Возможно, что основное влияние на снижение фотокаталитической активности образца 2-Bi-Si оказывают протоноакцепторные брэнстедовские основные центры ($\text{pK}_a +7,15; +9,45$), содержащиеся на поверхности кремнезема из РС, обусловленные примесями щелочноземельных металлов [4]. При взаимодействии этих центров с водой образуются группы $\text{Me}(\text{OH})^{\delta-}$, поверхность 2-Bi-Si становится более отрицательной, что и приводит к электростатическому отталкиванию анионного красителя МО.

Данные по фазовому и элементному составам получены в рамках госзадания ИХ ДВО РАН 0205-2021-0003.

Список литературы

1. Physicochemical characteristics and photocatalytic performance of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst synthesized using biogenic silica from bamboo leaves / I. Fatimah, N. I. Prakoso, I. Sahroni [et al.] // Heliyon. – 2019. – Vol. 5. – P. 1-9.



2. Titania–Silica Interfaces / N. Seriani, C. Pinilla, S. Cereda [et al.] // The Journal of Physical Chemistry. – 2012. – Vol. 116. – P. 11062-11067.
3. A high-performance Bi₂O₃/Bi₂SiO₅ p-n heterojunction photocatalyst induced by phase transition of Bi₂O₃ / H. Lu, Q. Hao, T. Chen [et. al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – Vol. 237, № 5. – P. 59–67.
4. Кислотно-основные свойства аморфного диоксида кремния из соломы и шелухи риса / О. Д. Арефьева, П. Д. Пироговская, А. Е. Панасенко [и др.] // Химия растительного сырья. – 2021. – № 1. – С. 327-335.

УДК 544.478-03

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГЕТЕРОСТРУКТУР Bi₂O₃/Bi₂SiO₅, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Писарцева А.И.¹, Арефьева О.Д.^{1,2}, Васильева М.С.^{1,2}

¹Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

e-mail: pisarceva_ai@dvfu.ru

Одна из наиболее популярных областей механохимии связана с механическим инициированием реакций в сухих смесях твердых порошков. Механическая обработка также способствует химическому взаимодействию компонентов сложных смесей, активированных при их дальнейшем прокаливании [1]. В настоящей работе методом механохимической активации были получены гетеструктурные фотокатализаторы Bi₂O₃/Bi₂SiO₅ с использованием кремнезема различной природы и исследована их фотокаталитическая активность в реакции деградации метилового оранжевого (МО) в условиях облучения УФ-светом.

Для получения Bi₂O₃/Bi₂SiO₅ были использованы реактив Bi₂O₃ и кремнезем различной природы: биогенный, полученный из шелухи риса сорта «Долинный» (Приморский край, п. Тимирязевский) окислительным обжигом с предварительной обработкой 0,1 М HCl и осажденный из щелочных гидролизатов рисовой шелухи [2]; коммерческие реактивы SiO₂ (ГОСТ 9428-73) и SiO₂·nH₂O (ГОСТ 4214-78). Мольное соотношение Bi/Si в образцах было равным 1:2, 1:4, 1:6. Фотокатализаторы были синтезированы методом механохимической активации с последующим



обжигом при 500 °С в течение 2 ч. Механохимическая обработка проводилась на планетарной мельнице «Pulverisette 6» (Fritsch, Германия) 35 шарами диаметром 8 мм со скоростью вращения 600 об/мин в течение 20 минут.

Элементный анализ образцов выполнен на спектрометре EDX 800 HS (Shimadzu, Япония), рентгенофазовый анализ – на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия). ИК-спектры поглощения регистрировали на Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия) в области 400–4000 см⁻¹ в бромиде калия. Фотокаталитическую активность образцов (загрузка 1 г/л) оценивали в реакции деградации органического красителя MO (рН 6,8; С=10 мг/л) при облучении УФ-лампой 100P/F (максимум излучения при λ=365 нм).

Согласно результатам рентгенофлюоресцентного анализа химический состав фотокатализаторов определяется мольным соотношением Bi/Si и не зависит от природы кремнезема. По данным ИК-спектроскопии в спектрах всех образцов присутствует полосы поглощения при 1385 см⁻¹, ~1100 см⁻¹, ~800 см⁻¹ характерные для образования связей Bi-O-Si и Si-O.

На дифрактограммах исследованных катализаторов Bi₂O₃/Bi₂SiO₅ присутствуют рефлексы, отнесенные к δ-Bi₂O₃ и силикатам висмута разного состава – Bi₂SiO₅, Bi₂₄Si₂O₄₀ и Bi₁₂SiO₂₀. При увеличении мольного соотношения Bi/Si от 1:2 к 1:4 образцы переходят из кристаллического в аморфно-кристаллическое состояние при этом происходит изменение фазового состава – вместо Bi₂₄Si₂O₄₀ образуется Bi₁₂SiO₂₀. Известно [3], что Bi₂SiO₅ и Bi₁₂SiO₂₀ проявляют фотокаталитические свойства в реакции разложения кристаллического фиолетового. Сведений, подтверждающих наличие фотокаталитических свойств Bi₂₄Si₂O₄₀, не обнаружено.

Результаты фотокаталитических испытаний показали, что степень деградации MO в присутствии образцов с мольным соотношением Bi/Si=1:2 в зависимости от источника составляет от 1 до 38 %, тогда как при увеличении соотношения до Bi/Si=1:6 степень деградации MO в присутствии всех фотокатализаторов возрастает и достигает 36-89 %. Результаты исследований показали, что источник кремнезема влияет на активность образцов. Наилучший результат проявляют фотокатализаторы, полученные из термического биогенного кремнезема (85%) и реактива SiO₂ (82%). Степень деградации MO с применением образцов на основе реактива SiO₂·nH₂O и осажденного биогенного кремнезема составляет 73 % и 37 %, соответственно.

Таким образом, методом механохимической активации без применения растворителей были получены гетероструктурные фотокатализаторы Bi₂O₃/Bi₂SiO₅, фотокаталитические свойства которых зависят от источника кремнезема.



Данные по фазовому и элементному составам получены в рамках госзадания ИХ ДВО РАН (0205-2021-0003).

Список литературы

1. Boldyreva, E. Mechanochemistry of inorganic and organic systems: what is similar, what is different? / E. Boldyreva // Royal Society of Chemistry. – 2013. – Vol. 42. – P. 7719–7738.
2. Свойства аморфного кремнезема, полученного из отходов переработки риса и овса / Л. А. Земнухова, А. Г. Егоров, Г. А. Федорищева [и др.]. // Неорганические материалы. – 2006. – Том. 42, №1. – С. 24-29.
3. Synthesis and characterization of Bi₄Si₃O₁₂, Bi₂SiO₅, and Bi₁₂SiO₂₀ by controlled hydrothermal method and their photocatalytic activity / Ch. Chen, Ch. Yang, W. Chung [et al.] // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2017. – Vol. 78. – P. 157-167.

УДК 543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕИНА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ УТЕЧЕК ЗАГРЯЗНЕННОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ С АЭС

Патрушев М.Г.^{1,2}, Задорожный П.А.², Суховерхов С.В.²

¹Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

e-mail: mikhail.patrushev@gmail.com

Обнаружение утечек с атомных электростанций (АЭС) являются актуальной проблемой современной ядерной энергетики, так как промышленные воды АЭС являются жидкими радиоактивными отходами, попадание которых в окружающую среду недопустимо.

Существует распространенный и хорошо изученный метод обнаружения протечек и гидрографических испытаний – применение трейсерных красителей, к которым относятся флуоресцеин. Флуоресцеин – ксантеновый краситель с химической формулой C₁₀H₁₂O₅. Имеет вид оранжево-красных кристаллов, плохо растворимых в воде. В водных растворах существует в виде смеси бензоидной и хиноидной форм, обладает сильной желто-зеленой флуоресценцией. Флуоресцеин и его динатриевую соль уранин применяют для изучения путей следования подземных вод и обнаружения утечек с тепловых сетей, по причине их низкой токсичности и дешевизны [1].

В работе исследована возможность применения флуоресцеина для обнаружения утечек загрязненного теплоносителя с АЭС. Для этого в модельный раствор теплоносителя добавляли флуоресцеин с последующим его определением методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектором.

Анализ проводили в изократическом режиме, элюент 0,05 М раствор ацетата аммония + 4 мМ гидроксид тетрабутиламмония – ацетонитрил 70:30, длина волны возбуждения флуоресценции 490 нм, поглощения – 520 нм, колонка Shodex Asahipak ODP-50 с предколонкой ODP-50G, скорость потока 0,8 мл/мин. Модельный раствор теплоносителя приготовлен в соответствии с нормами качества подпиточной воды второго контура реактора ВВЭР-1000 с аммиачно-гидразиновым водно-химическим режимом путем внесения гидразина солянокислого, аммиака, хлорида железа и хлорида меди.

Анализировали растворы с концентрациями флуоресцеина от 10 до 70 нг/л, количественное определение флуоресцеина производили методом градуировочного графика. Хроматограммы модельных растворов приведены на рисунке 1.

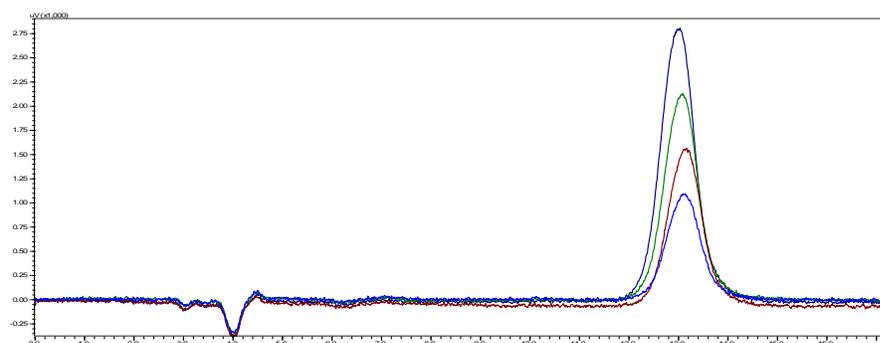


Рис. 1 Хроматограммы модельных растворов

Таким образом показано, что флуоресцеин может быть использован в качестве трейсерной добавки для обнаружения даже низкоактивных утечек загрязненного теплоносителя из второго контура АЭС и оценки их миграции. Достоинством предлагаемого метода является возможность обнаружения утечек незначительного объема, которые не могут быть обнаружены с помощью известных методов контроля. Метод хроматографического определения флуоресцеина с использованием флуоресцентного детектора позволяет обнаруживать низкие концентрации красителя до 10 нг/л (рис. 1). Однако присутствие гидразин-гидратов в воде второго контура АЭС снижает интенсивность аналитического сигнала, что должно быть учтено при практическом применении данной методики.



Список литературы

1. **M01-54-2014** Методика измерений массовой концентрации флуоресцеина в пробах природных и пластовых вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» – Санкт-Петербург : Люмэкс. – 2014. – 11 с.
2. Спецводоочистка на атомных электростанциях: учебное пособие / А. С. Копылов, Е. И. Верховский // Москва: Высшая школа, 1988 г. – 208 с. – ISBN 978-5-4323-0147-5.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА (IV) В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Мясников И.Ю.¹, Попова М.Б.^{1,2}, Емельянов А.М.¹, Крохин М.Н.¹, Володин В.Д.¹

¹ГЕОХИ РАН, Москва, РФ

²МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, РФ

e-mail: myasnikov751@gmail.com

Для оценки безопасности захоронения ядерных отходов и объектов ядерного наследия исследования миграции радионуклидов имеют определяющее значение. Обнаружение урана осуществляют методами ИСП-МС, радиометрическими, рентгенофлуоресцентными, люминесцентными. Полуколичественными являются общепринятые для детектирования урана в степени окисления (IV) методы XANES и EXAFS. К достоинствам люминесцентного метода определения актинидов в объектах окружающей среды является чрезвычайно низкий предел обнаружения [1]. В работе [2] исследователи наблюдали люминесценцию урана в степени окисления 4+. Подвижность элемента, склонность к образованию коллоидов, биодоступности и биоаккумуляции, а также формы нахождения в многом определяет степень окисления актинида [3]. В дополнении к определению UO_2^{2+} [4] создание методики люминесцентного определения урана в степени окисления (IV) в объектах окружающей среды позволит по-новому интерпретировать данные о миграции техногенных радионуклидов. Для разработки такой методики в докладе обсуждается оснащение люминесцентного фотометра, разработанного на базе ГЕОХИ РАН (Патент РФ RU 2471160), современными чувствительными детекторами и источниками света. Требования к электронным компонентам, необходимым для модернизации фотометра, были сформулированы на основе анализа литературы и полученных в работе спектрометрических данных.



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

Для поиска оптимальных спектральных линий определения урана в степенях окисления (IV) и (VI) образцы анализировали на люминесцентном спектрометре PerkinElmer LS-55 в видимом диапазоне и на спектрометре FluoroLog-3 в ближней инфракрасной (БИК) области. Восстановление урана проводили реакцией с хлоридом титана (III), поскольку побочные продукты реакции в результате нагревания до высокой температуры при подготовке препарата на матрице кристаллофосфора не оказывают влияния на спектральные характеристики образца, что позволяет проводить люминесцентный анализ в видимой и БИК-областях. Степень окисления в результате восстановления и после отжига контролировали методом потенциометрического титрования. Для анализа проводили кипячение полученного спека в соляной кислоте. Подготовка спека образца проводили следующим образом: в навеску кристаллофосфора вносили аликвоту раствора, высушивали под ИК-лампой до визуального высыхания образца, прокаливали на плитке и затем проводили отжиг в муфельной печи. В качестве кристаллофосфора применяли фторид кальция, его оптические свойства в системах с ураном в степенях окисления 2+, 3+ и 4+ описаны в литературе [5]. Несмотря на то, что растворы урана (IV) сравнительно устойчивы на воздухе в отсутствие света, при прокаливании на воздухе происходит быстрое окисление его соединений. В связи с этим, спекание препаратов, содержащих уран (IV), проводили в токе аргона высокой чистоты.

По результатам исследования в качестве детектора излучения люминесценции в видимой области предложен твердотельный аналог фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) – SiPM-фотоприемник типа MicroFC 60035 (SensL). Для регистрации излучения в БИК диапазоне наиболее пригодны фотодиоды на основе полупроводника InGaAs. В качестве компромисса между обнаружительной способностью и максимальной длиной волны выбран фотодиод G12182-220K фирмы Hamamatsu со встроенным двухступенчатым термоэлектрическим холодильником. Использование светодиодов с различными длинами волн целесообразно для селективности определения валентных форм урана и возможности выбора оптимальных длин волн возбуждения при использовании разных матриц кристаллофосфоров. В настоящей работе предложено применять светодиоды Nichia NCSU033C ($\lambda_{\max} = 365$ нм) и NCSU035C ($\lambda_{\max} = 405$ нм) и Laser Components S6060-DR250-W272-P100 ($\lambda_{\max} = 270$ нм).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-77-00092).

Список литературы



VIII ISCEE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

1. Billard I., Geipel G. //Standardization and Quality Assurance in Fluorescence Measurements I., 2008. – С. 465-492.
2. Luminescence study of tetravalent uranium in aqueous solution / A. Kirishima et al. // Chemical communications. – 2003. – №. 7. – P. 910-911.
3. Novikov A. P. // Geochemistry International. 2010. 48. – №. 13. – P. 1263-1387.
4. Speciation of uranium in seepage waters of a mine tailing pile studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS) / Bernhard G. et al //Radiochimica Acta. – 1996. – Т. 74. – №. s1. – С. 87-92.
5. Hargreaves, W. A. High-resolution measurements of absorption, fluorescence, and crystal-field splittings of solutions of divalent, trivalent, and tetravalent uranium ions in fluoride crystals / W. A. Hargreaves //Physical Review. – 1967. – Т. 156. – №. 2. – С. 331.

УДК 661.9+66.061.352

**ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В ТЕХНОЛОГИИ СЕЛЕКТИВНОГО
ИЗВЛЕЧЕНИЯ КРИПТОНА И КСЕНОНА В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ ЯДЕРНОГО
ТОПЛИВА**

Гурин М.С., Тананаев И.Г., Красицкая С.Г.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

e-mail: mikhailshakur2@gmail.com

Ежегодно в мире вводятся новые энергоблоки, ведутся исследования по улучшению функционирования атомных электростанций (АЭС), однако актуальным остается вопрос переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Россия является крупнейшей и одной из немногих стран, которые перешли на закрытый топливный цикл, при котором ядерное топливо перерабатывается и возвращается в топливный цикл в качестве энергетически реактивного топлива. Большинство стран используют однократный цикл прямого захоронения, в котором ОЯТ хранится до утилизации [1]. В настоящее время технология очистки от радиоактивных форм йода, образующихся при переработке ОЯТ в газовой фазе, развита и внедрена на производство.

Образующиеся благородные радиоактивные газы (БРГ) в настоящий момент выбрасываются в атмосферу, где они аккумулируются в атмосфере. Так, концентрация ^{85}Kr увеличилась

с $0,1 \text{ Бк/м}^{-3}$ в 1959 году до $1,2 \text{ Бк/м}^{-3}$ в 2001 году, что вызывает опасения по поводу его потенциального воздействия [2]. Вопрос внедрения технологии очистки от БРГ на предприятия по переработке ОЯТ является чрезвычайно актуальным.

Для решения вышеупомянутого вопроса нами были синтезированы серии модифицированных образцов алюмосиликатов – цеолитов и вермикулитов. В качестве модификаторов использовались высокомолекулярные вещества – полиалюмофенилсилоксан, полицерийфенилсилоксан и поликобальтфенилсилоксан. Модификация проводилась методом осаждения в растворе. Исследование морфологии поверхности проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

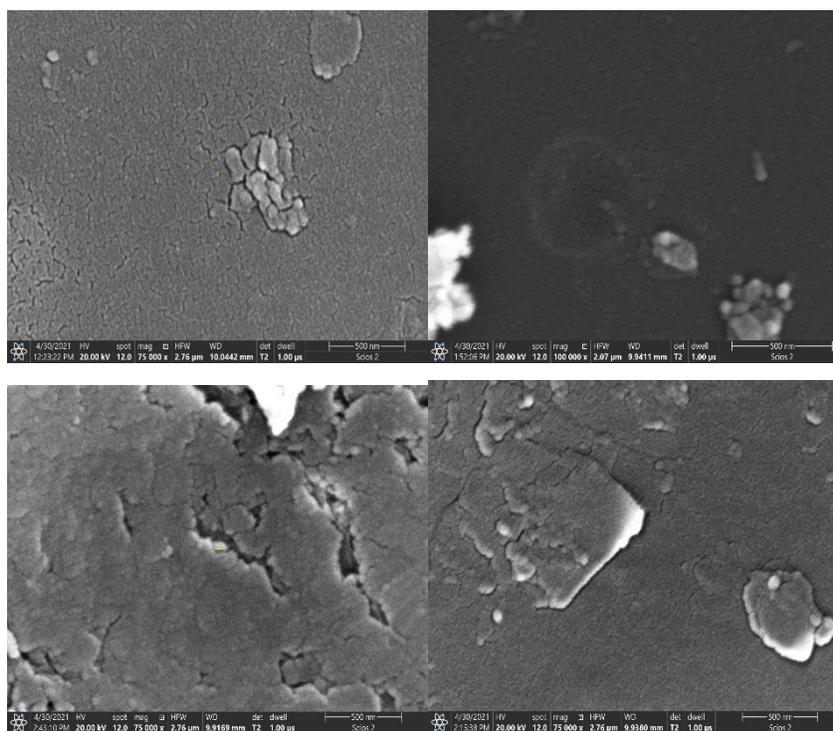
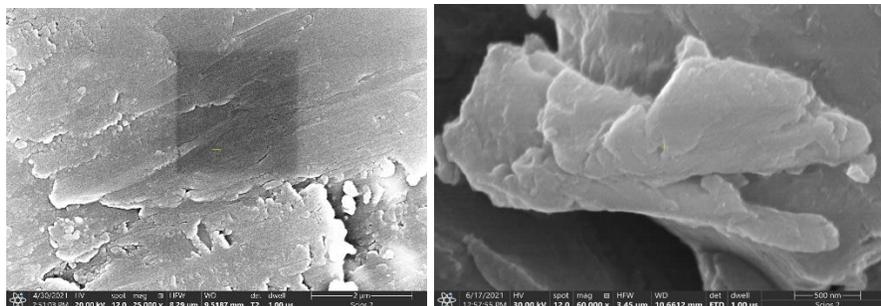


Рис. 1 Снимки СЭМ образцов вермикулита

У образцов наблюдали щелевидные микропоры, где образуются активные центры, которые взаимодействуют с молекулами адсорбата [3].



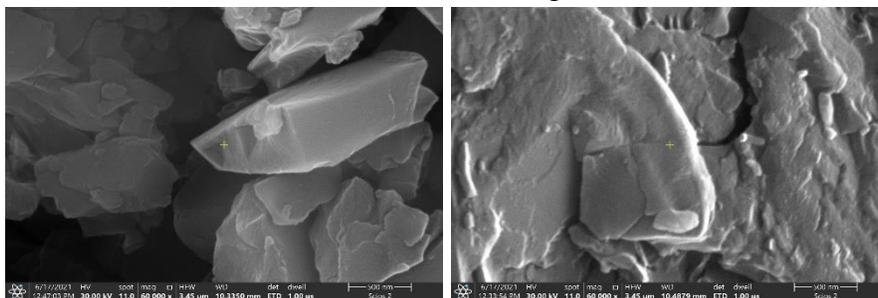


Рис. 2 Снимки СЭМ образцов цеолита

В рамках работы было предположено, что данные материалы могут использоваться в технологии извлечения отдельных форм БРГ при переработке ОЯТ.

Исследование выполнено в рамках "Адсорбционная технология извлечения криптона и ксенона из отработанного ядерного топлива".

Список литературы

1. Reprocessing vs direct disposal of used nuclear fuels: The environmental impacts of future scenarios for the UK / A. Paulillo, J. M. Dodds, S. J. Palethorpe, P. Lettieri // *Sustainable Materials and Technologies*. – 2021. – Vol. 28. – P. 1-11.
2. Adsorption of radioactive iodine and krypton from off-gas stream using continuous flow adsorption column / S. U. Nandanwar, K. Coldsnow, A. Porter [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – Vol. 320. – P. 222-231.
3. Engaging nanoporous carbons in "beyond adsorption" applications: Characterization, challenges and performance / O. A. Conchi, P. A. Armstrong, T. J. Bandosz [et al.] // *Carbon*. – 2020. – Vol. 164. – P. 69-84.



VIII ISCE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

УДК 544.58

**СИНТЕЗ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ SrTiO₃ КЕРАМИКИ ДЛЯ
ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНОГО СТРОНЦИЯ И ЕГО ДОЧЕРНИХ
РАДИОНУКЛИДОВ ПО ТЕХНОЛОГИИ РЕАКЦИОННОГО ИСКРОВОГО
ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ**

Белов А.А.^{1,2}, Шичалин О.О.^{1,2}, Буравлев И.Ю.^{1,2}, Азон С.А.², Папынов Е.К.^{1,2}

¹Институт химии, ДВО РАН, Владивосток, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

e-mail: nefryty@gmail.com

В работе впервые реализован способ реакционного искрового плазменного спекания перовскитоподобной SrTiO₃ керамики, путем инициирования “*in situ*” взаимодействия смеси оксидов SrO, и TiO₂ при разогреве униполярным импульсным током под давлением прессования, а также реализована имитация β⁻распада с последующей иммобилизацией радионуклидов (иттрия и циркония). По данным РФА, РЭМ, ЭДС и динамики консолидации установлено, что требуемая температура Р-ИПС для достижения полного “*in situ*” взаимодействия с образованием монофазного состава SrTiO₃ керамики составляет не менее 1000 °С, а для образцов с дочерними радионуклидами – 1300 °С. Выявлено, что наиболее эффективная консолидация с образованием бездефектной керамики монолитной структуры с наиболее высокими значениями относительной плотности (до 95.62 %), микротвердости по Виккерсу (до 1010 HV) и прочности при сжатии (до 283 МПа) происходит при температуре свыше 1000 °С. Данные керамические образцы характеризуются наименьшей скоростью выщелачивания стронция в пределах 10⁻⁶-10⁻⁷ г/см²·сутки, а для дочерних радионуклидов иттрия и циркония соответствующие данные находятся ниже пределов обнаружения, что соответствует нормативным требованиям ГОСТ Р 50926-96 к отвержденным высокоактивным отходам.

Формирование перовскитоподобной керамики реализовано путем реакционного “*in situ*” взаимодействия смеси оксидов, инициированное искровым плазменным разогревом по следующей реакции: $SrO + TiO_2 \rightarrow SrTiO_3$ (1)

Формирование перовскитоподобной керамики с включенными дочерними радионуклидами проводили по следующим схемам, учитывая различные временные точки радиоактивного распада по общей формуле Y_xSr_{1-1.5x}TiO₃



Структура формируемых керамических образцов по данным РЭМ видоизменяется с повышением температуры реакционного спекания (рис. 4). На изображении поверхности

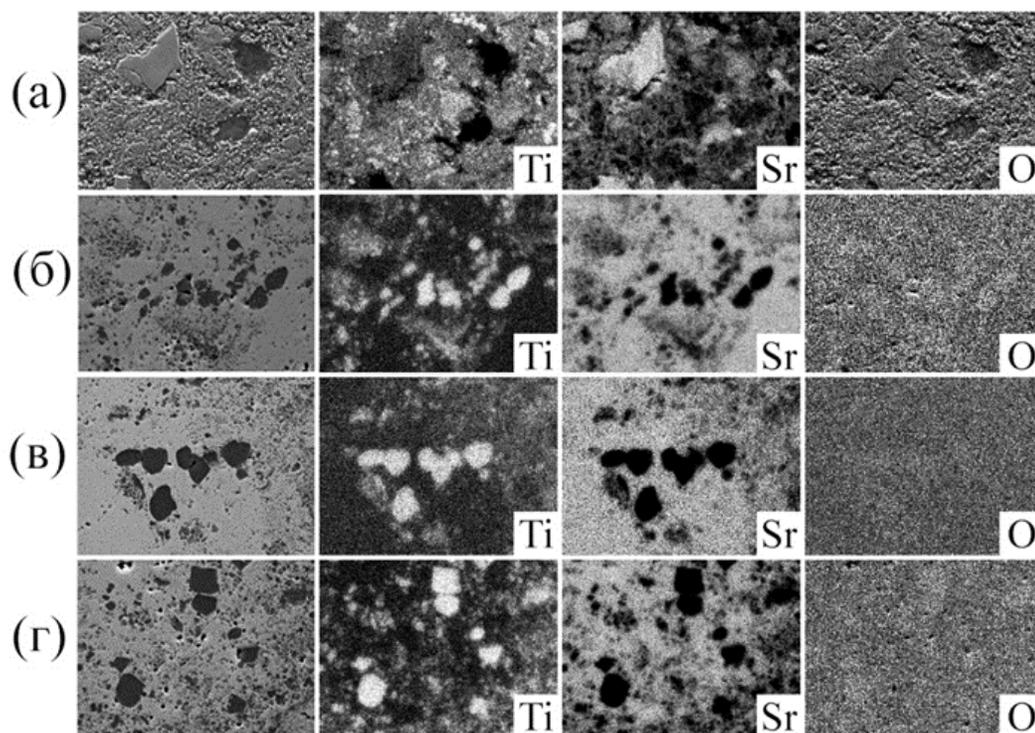


Рис. 1 Карты распределения элементов по исследуемой области поверхности сколов керамических образцов SrTiO_3 , полученных Р-ИПС при различных температурах:

а – 900 °С; б – 1000 °С; в – 1100 °С; г – 1200 °С.

скола образца керамики, полученного при 900 °С видно, что часть наноразмерных частиц исходных оксидов химически реагирует и спекается с образованием монолитных областей SrTiO_3 (рис. 1а). Другая часть частиц оксидов реагирует и спекается не полностью, в результате формируется неплотная область рыхлой структуры (рис. 1а). Повышение температуры до 1100 и 1200 °С приводит к образованию керамических образцов монолитной структуры, в объеме которой отсутствуют крупные дефекты и трещины (рис. 1 в, г).

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ тема № 00657-2020-0006, а также проекта РНФ №21-73-00304.



VIII ISCE

**ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ
МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ
КОБАЛЬТА-60**

**Шичалин О.О.^{1,2}, Ярусова С.Б.^{1,3}, Папынов Е.К.^{1,2}, Гордиенко П.С.¹,
Буравлев И.Ю.^{1,2}, Буланова С.Б.¹, Корнакова З.Э.²**

¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

*³Владивостокский государственный университет экономики и сервиса,
Владивосток, Россия*

e-mail: yarusova_10@mail.ru

Силикаты кальция представляют собой особый класс неорганических материалов, перспективный для сорбции и иммобилизации долгоживущих радионуклидов. В ряде отечественных и зарубежных исследований уделяется внимание сорбционным свойствам аморфных и кристаллических силикатов кальция $n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2$ [1-3]. Ранее показано [4], что максимальная сорбционная емкость материала на основе силиката кальция с удельной поверхностью $100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, полученного в модельной многокомпонентной системе $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, по отношению к ионам Co^{2+} достигает $4.1 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$. Кинетика сорбции ионов Co^{2+} исследуемым силикатным материалом наилучшим образом описывается моделью псевдо-второго порядка.

Цель настоящей работы – синтез материала на основе рентгеноаморфного силиката кальция и получение на его основе твердотельных матриц для иммобилизации кобальта с высокой гидролитической устойчивостью по технологии искрового плазменного спекания (ИПС).

Синтез гидросиликата кальция проводили в модельной системе $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. В качестве исходных компонентов использовали силикат натрия квалификации «х.ч.» с содержанием кремния 22.4 % (силикатный модуль $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1$) и кальций хлористый 2-водный $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 2152-069-00206457-2003, с содержанием $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не менее 98.3 %). Компоненты смешивали в водной среде в открытых емкостях, руководствуясь рекомендациями работы [5]. Полученный объемный осадок промывали, отфильтровывали через фильтр «синяя лента» и сушили при 85°C .



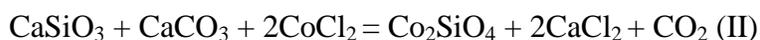
Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), фазовый состав полученного осадка характеризуется наличием, помимо аморфной фазы, фазы карбоната кальция CaCO_3 . Основным фактором образования карбоната кальция является взаимодействие реакционной системы с парами воды и поглощения CO_2 из воздуха. Образовавшийся гидросиликат кальция частично разлагается с образованием CaCO_3 и аморфного кремнезема, что подтверждается ранее проведенными исследованиями и соответствующими расчетами [6–8]. Удельная поверхность полученного материала $105.9 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, плотность – $2,05 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Полученный осадок, предварительно высушенный до постоянного веса при температуре 105°C , обрабатывали в статических условиях водным раствором хлорида кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией ионов Co^{2+} $110.1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ до полного его насыщения, при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж, равном 1:40, и температуре 20°C в течение 24 ч с перемешиванием при 150 об/мин на магнитной мешалке RT 15 power (ИКА WERKE, ФРГ). Сорбционная емкость по ионам Co^{2+} при указанных условиях составляет $2.82 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$. Содержание кобальта в насыщенном образце 37.2 масс. %.

Для объяснения механизма сорбции кобальта проведены расчеты значения свободной энергии Гиббса ΔG°_{298} реакции взаимодействия водного раствора хлорида кобальта с силикатом кальция, возможной в рассматриваемой системе:



Как силикаты кальция, так и продукты их взаимодействия с угольной кислотой в силу их химической природы взаимодействуют со всеми солями тяжелых металлов, более сильных, чем поликремниевые и угольная кислоты, по типу катионного обмена. В связи с этим следует учитывать реакции (II – IV):



Образование метасиликатов или ортосиликатов металлов зависит от термодинамических свойств участвующих в реакции веществ. Согласно рассчитанным значениям ΔG°_{298} в рассматриваемой системе, наиболее вероятными являются реакции I, III и IV с рассчитанными значениями свободной энергии Гиббса, соответственно – 31.6; - 1057.4 и – 7.9 кДж.

Синтез керамических матриц проводили методом ИПС, путем консолидации полученного порошка на установке SPS 515S фирмы “Dr.Sinter LABTM” (Япония): 1 г порошка помещали

в графитовую пресс-форму (рабочий диаметр 10.5 мм), далее заготовку помещали в вакуумную камеру (10^{-5} атм.), затем спекали. Геометрические размеры полученных образцов матриц цилиндрического типа: диаметр 10.3 мм, высота 4–5 мм (в зависимости от типа пресс-формы и режимов спекания).

Согласно данным РФА, фазовый состав консолидированных образцов, полученных при 800, 900 и 1000°C характеризуется наличием фаз $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$. Фаза волластонита CaSiO_3 моноклинной модификации отмечается только в составе образца, полученного при 800°C.

Проведена оценка гидролитической устойчивости полученных образцов, которая является основным показателем их эффективности для иммобилизации радионуклида кобальта. Результаты исследований показали, что существенных различий в величинах гидролитической устойчивости между образцами, полученными при 900 и 1000°C, не наблюдается (рис.1). Установлено, что наиболее низкая скорость выщелачивания кобальта наблюдается у образцов, полученных при 1000°C. Этот показатель достигает $2.25 \cdot 10^{-7}$ г·см⁻²·сут⁻¹, что соответствует требованиям ГОСТ Р 50926-96 для отвержденных высокоактивных отходов.

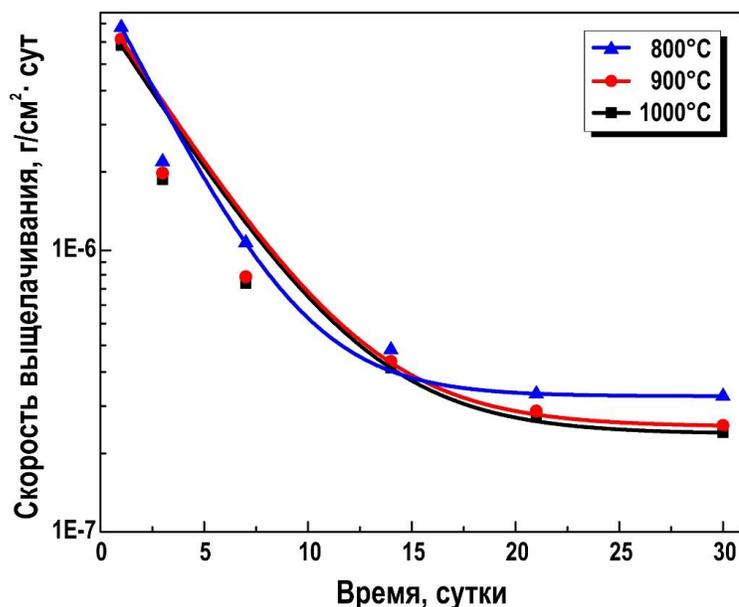


Рис. 1. Скорость выщелачивания кобальта из матриц, полученных при различных температурах ИПС (800, 900, 1000°C)

Таким образом, полученные методом ИПС керамические матрицы на основе силиката кальция из модельной системы $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ и данные по их гидролитической устойчивости представляют научно-практический интерес и основу для дальнейших исследований.



Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии (секция «Адсорбционные явления») – 21-03-460-11 и 21-03-460-14. Работа выполнена в рамках гос. задания Института химии ДВО РАН №0205-2021-0002.

Список литературы

1. Sorption of Co^{2+} and Sr^{2+} by waste-derived 11 Å tobermorite / N.J. Coleman, D. S. Brassington, A. Raza, A.P. Mendham // *Waste Management*. – 2006. – Vol. 26. – P. 260–267. **DOI:** 10.1016/j.wasman.2005.01.019
2. Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate: sorption and microscopic investigations / F. Ziegler, R. Giere, C.A. Johnson // *Environmental Science & Technology*. – 2001. – Vol.35, № 22. – P. 4556–4561. **DOI:** 10.1021/es001768m
3. Characterization of carbonated tricalcium silicate and its sorption capacity for heavy metals: A micron-scale composite adsorbent of active silicate gel and calcite / Q. Chen, C.D. Hills, M. Yuan, H. Liu, M. Tyrer // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – Vol. 153. – P. 775–783 **DOI:** 10.1016/j.jhazmat.2007.09.023
4. Сорбционные свойства материалов на основе силикатов кальция по отношению к ионам Co^{2+} / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, С. Б. Буланова [и др.] // *Химическая технология*. – 2011. – Т. 12, № 5. – С.282–290.
5. Пат. 2133218 Российская Федерация, МПК⁶ С 01 В 11/12. Способ получения высокодисперсных порошков / В.А. Лотов, В.И. Верещагин, В.И. Косинцев [и др.]. – № 98104373/25; заявл. 17.02.98 ; опубл. 20.07.99, Бюл. № 20.
6. Effect of hydration and air exposure on sorption properties and phase composition of calcium silicate hydrate / P.S. Gordienko, S.B. Yarusova, A. P. Suponina, A.A. Yudakov, I.G. Zhevtun // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2014. – Vol. 84, № 13. – pp. 2596–2602. **DOI:** 10.1134/S1070363214130179
7. Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modeling / D. Daval, I. Martinez, J. Corvisier, N. Findling, B. Goffé, F. Guyot // *Chemical Geology*. – 2009. – Vol. 265. – P. 63–78. **DOI:** 10.1016/j.chemgeo.2009.01.022
8. The Carbonation of Wollastonite: A Model Reaction to Test Natural and Biomimetic Catalysts for Enhanced CO_2 Sequestration / Di Lorenzo F., Ruiz-Agudo C., Ibañez-Velasco A. at all // *Minerals*. – 2018. 8, 209. **DOI:** 10.3390/min8050209



ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА NaY

Непомнющая В.А.1, Шичалин О.О.1,2, Белов А.А.1,2, Папынов Е.К.1,2

¹ Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

² Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

¹³⁷Cs используется в качестве источника ионизирующего излучения в радиационных технологиях медицины, сельского хозяйства, генерирования энергии в удаленных местах, анализа объекта и т.д. [1]. Одним из дополнительных барьеров безопасности для таких устройств может выступать твердотельная матрица, которая в случае аварийных ситуаций обеспечит предотвращение экологического загрязнения. Материалы на основе алюмосиликатов могут выступать в этой роли, и в качестве их сырьевой базы выгодно использовать доступные и дешевые цеолиты [2]. В связи с этим становится актуальным изучение возможности получения искусственного цеолита типа NaY и его сорбционных свойств по отношению к Cs.

В ходе работы были подобраны подходящие условия получения цеолита NaY путем гидротермальной обработки (от 110°C до 150°C, 6ч), при определении сорбционной емкости по цезию было получено, что наибольшая адсорбция (26,1%) характерна для образцов после температур 110 °C и 130 °C, что связано с меньшей скоростью роста кристаллов и, как результат, большей удельной площадью.

Для синтеза алюмосиликатных матриц был выбран наиболее перспективный образец, который образовывался при 110°C, его удельная поверхность составила 409 м²/г. Консолидация порошков по технологии ИПС при температурах 700-900°C позволяет получать образцы плотной керамики различных характеристик, представленных в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики полученных матриц

Образец	T _{спек.} , °C	ρ, г/см ³	R, г/см ² ·сутки	σ _{сж.} , МПа	HV
NaY (Cs ⁺)-700	700	2,230	3,5·10 ⁻⁵	53,4	90
NaY (Cs ⁺)-800	800	2,627	1,1·10 ⁻⁵	89,7	104
NaY (Cs ⁺)-900	900	2,721	2,3·10 ⁻⁸	132,9	619

Согласно результатам РФА (рисунок 1), при 900°C происходит образование фаз алюмосиликата цезия и нефелина, формирование данных структур приводит к улучшению физико-механических характеристик матрицы. Кроме того, была получена наибольшая плотность для

этого образца, что согласуется с dilatометрическими зависимостями, представленными на рисунке 2. Исходя из результатов анализа динамики уплотнения порошка, установлено, что активация процессов твердофазного спекания частиц происходит на 2 минуте синтеза при достижении 600°C. Незначительное уплотнение до 600°C реализуется за счет механического воздействия – прессования.

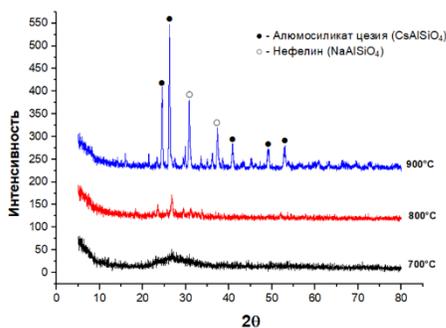


Рис. 1 Рентгенограммы матриц на основе цеолита при разных температурах синтеза

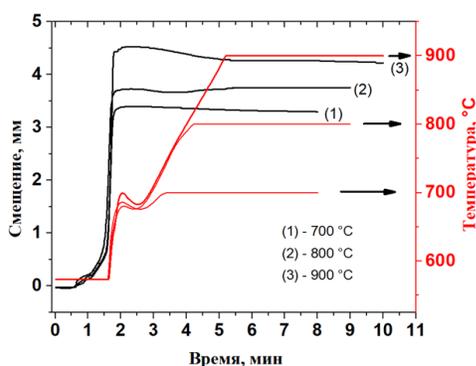


Рис. 2 Величина усадки порошков искусственных цеолитов при различных температурах ИПС

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ тема № 00657-2020-0006.

Список литературы

1. Handling, conditioning and storage of spent sealed radioactive sources // IAEA. – Austria, 2000.
2. Permanent disposal of Cs ions in the form of dense pollucite ceramics having low thermal expansion coefficient / M. Omerasevic, M. Lukic, M. Savic-Bisecic, A. Savic, L. Matovic, Z. Bacarevic, D. Bucevac // Nuclear Engineering and Technology. – 2019. – № 1. – P. 115-122.



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

Молодежная школа по радиоэкологии

Radioecology youth school

УДК 544.03. 551

РАДИОХИМИЯ И РАДИОЭКОЛОГИЯ МИРОВОГО ОКЕАНА

Довгий И.И.^{1,2}, Токарь Э.А.^{2,3,4}, Тананаев И.Г.^{2,4}

¹ФГБУН ФИЦ «Морской гидрофизический институт РАН», г. Севастополь, Россия

²ФГАОУ ВО Севастопольский государственный университет, г. Севастополь, Россия

³ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

⁴ФГАОУ ВО Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

e-mail: geokhi@mail.ru

Развитие научных основ современной радиохимии и радиоэкологии Мирового океана обеспечивает гарантированную экологическую, радиоэкологическую и радиационную безопасность акваторий и побережий морей России, в том числе, морей Юга, Дальнего Востока и Восточной части Арктики с целью повышения качества жизни населения за счет оптимизации жизненного цикла производственных объектов, в том числе, объектов использования атомной энергии.

Основными современными приоритетами развития территорий на побережьях морей России являются развитие не только промышленно-хозяйственной и социально-экономической деятельности, но и освоения биоресурсов. Это требует активного инвестиционного вклада в условиях гарантированной экологической, радиоэкологической и радиационной безопасности региона.

В докладе будут обсуждены вопросы экологического обеспечения наиболее опасных районов акватории и побережий России, перечень основных источников загрязнений и выбросов, а также технологий морской радиохимии, ориентированных на обеспечение экологической и радиационной безопасности. Также будут обсуждены четыре основных направлений морской радиохимии и радиоэкологии: (1) мониторинг радионуклидов в морской среде с применением методов моделирования эволюции радиоактивного загрязнения; (2) обращение с радиоактивны-



VIII ISCCE

VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и Молодежная школа по радиозэкологии

ми отходами, содержащими морскую воду; (3) изучение океанологических процессов (вулканизм морской литосферы; изучение вертикального транспорта в поверхностном слое; равновесия взвешенного вещества) с применением радиотрассеров техногенного (^{90}Sr , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{239}Pu , ^{240}Pu), природного (^{210}Pb , ^{210}Po , радиевый квартет – ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra , изотопы тория, в основном ^{234}Th) и космогенного происхождения (^7Be , ^{32}P , ^{33}P); (4) изучение субмаринной разгрузки в прибрежных районах.

Основным подходом к решению упомянутых задач выступают сорбционные методы, которые особо эффективны в экспедиционных условиях с привлечением методов математического моделирования. Морская вода является сложной химической системой, что обусловлено высоким содержанием, наличием взвешенного вещества и непостоянством характеристик, зависящих от места, времени, глубины отбора проб. Сочетание с низкой концентрацией большинства радионуклидов делает морскую воду одним из наиболее сложных объектов радиохимии, в результате, объемы проб из которых производится извлечение или концентрирование радионуклида может достигать нескольких кубометров. Если в научной литературе вопросу использования радиотрассеров для изучения процессов в океане посвящен ряд монографий, то проблема создания современных методов концентрирования, разделения и определения радионуклидов из морской воды не уделено достаточного внимание.

В докладе будет приведены общая методология использования сорбционных методов для решения задач морской радиохимии, включая, отбор проб, концентрирование, использование радиохимической подготовки, методы измерения активности радионуклидов, а также возможные методические ошибки при выполнении данных этапов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Севастопольского государственного университета, идентификатор проекта 42-01-09/169/2021-7

СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СТРОНЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Драньков А.Н.^{1,2}, Балыбина В.А.^{1,2}, Папынов Е.К.^{1,2}, Тананаев И.Г.¹

¹Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

e-mail: Artur.drankov@gmail.com

В работе представлен синтез жидкофазного восстановительного осаждения с термической дегидратацией сорбционно-ориентированных материалов на основе смешанных форм оксидов вольфрама по типу «вольфрамовых бронз». Изучены особенности извлечения микро- и микроконцентраций катионов Sr^{2+} , а также радионуклидов Sr-90 из водной среды в статических и динамических условиях в широком диапазоне pH (2-12), в том числе, в присутствии конкурирующих ионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ (рис.1).

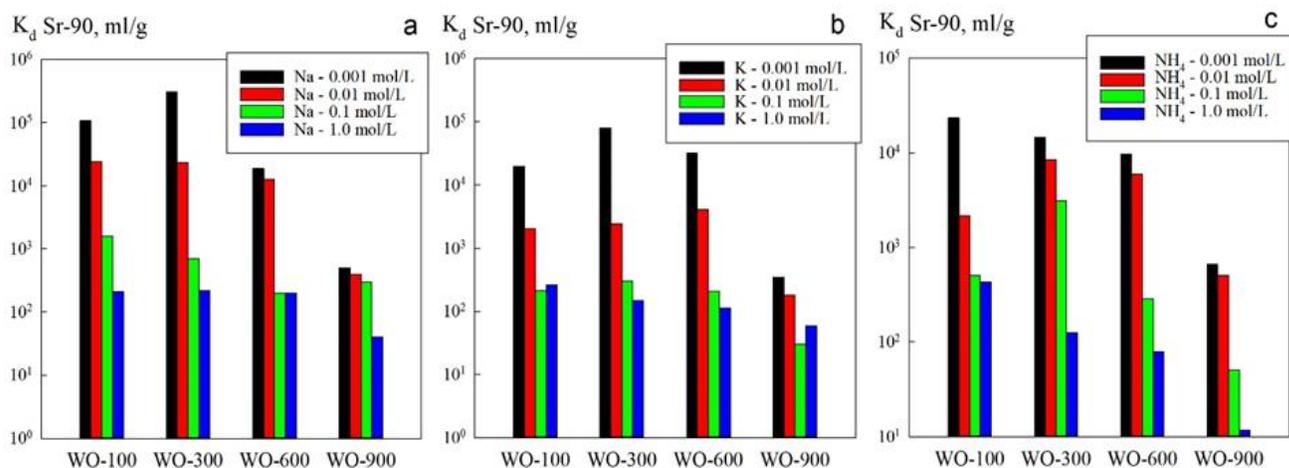


Рис. 1. Диаграммы зависимости K_d Sr-90 от концентрации конкурирующего иона, а – Na^+ , б – K^+ , с – NH_4^+

Проведена аппроксимация экспериментальных значений сорбции по уравнениям Фрейндлиха, Ленгмюра, Ленгмюра-Фрейндлиха и рассчитаны значения предельной сорбции G_{\max} и константы адсорбционного равновесия K_1 . Оптимизированы температурные режимы дегидратации для получения сорбционных вольфрамовых материалов с высокой химической устойчивостью, гидромеханической прочностью и селективностью извлечения Sr-90 из слабо- и средне-

минерализованных жидких сред. На рисунке 2 приведена кривая сорбции стабильного стронция, а также интегральная кривая суммарного накопления (рис. 2, кривая 1), согласно которой, полная динамическая обменная ёмкость составляет 8.3 mg/ml (Sr/сорбента).

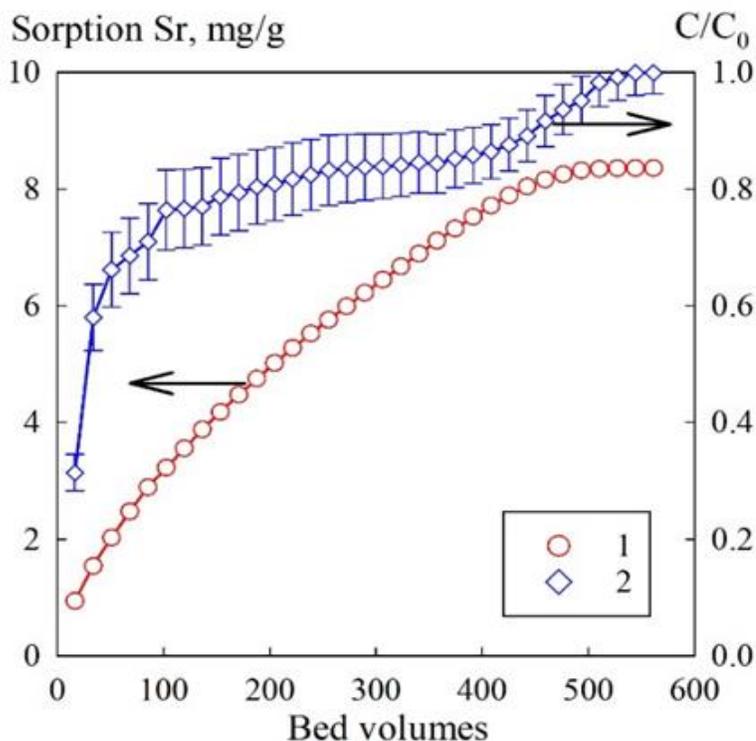


Рис. 2. Извлечение стабильного изотопа стронция из раствора NaNO₃ (0.1 mol/L) в динамических условиях, 1 – интегральная кривая накопления Sr на сорбенте, 2 – кривая зависимости C/C₀ от количества пропущенного раствора, где C – концентрация Sr в фильтрате, C₀ – исходная концентрация Sr (100 mg/L)

Описанный подход является примером простого и доступного технологического синтеза эффективных и практически востребованных сорбентов высокого эксплуатационного качества.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ тема № 00657-2020-0006.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ УРАН-ОРИЕНТИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗО-КОБАЛЬТОВОЙ ШПИНЕЛИ

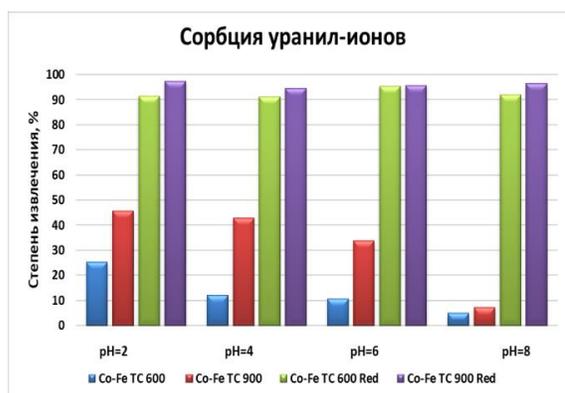
Балыбина В.А.^{1,2}, Драньков А.Н.^{1,2}, Папынов Е.К.^{1,2}, Тананаев И.Г.¹

¹Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

e-mail: tarataychenko.lera@mail.ru

С целью получения наноструктурированных сорбентов композитного состава (шпинели CoFe_xO_y) и их восстановленных форм, в данной работе были отработаны оригинальные методики золь-гель, темплатного и термовосстановительного синтезов. Исследованы закономерности влияния условий синтезов на физико-химические характеристики полученных наноструктурированных систем магнитного типа. Оптимизированы условия методов синтеза, с учетом установления закономерностей в ряду «условия синтеза-состав-структура-свойства» для каждого типа сорбента. Предложены оптимальные пути термообработки материалов на стадии удаления темплатов для формирования требуемого фазового состава сорбента с бездефектным макропористым каркасом. Изучены магнитные характеристики (намагниченность насыщения M_s и коэрцитивная сила H_c) в зависимости от величины прикладываемого магнитного поля и температурной восприимчивости и определена магнитная природа сорбентов, с учетом выбранного метода их синтеза. Оценена сорбционная эффективность, получены кинетические кривые сорбции извлечения урана (VI) из водных сред при различных значениях pH среды для полученных сорбентов.



Образец	T _c , °C	РФА
Золь-гель синтез		
Co-Fe(ЗГ)-600	600	Co ₃ O ₄ CoFe ₂ O ₄
Co-Fe(ЗГ)-900	900	CoO CoFe ₂ O ₄
Темплатный синтез		
Co-Fe(ТС)-600	600	Fe ₂ O ₃ CoFe ₂ O ₄
Co-Fe(ТС)-900	900	Fe ₂ O ₃ CoFe ₂ O ₄
Восстановительный синтез		
Co-Fe(ТС)-600-Red	600	Co ⁰ Fe ⁰
Co-Fe(ТС)900-Red	900	Co ⁰ Fe ⁰

Рис. 1 Диаграмма количественной сорбции уранил-ионов при различных значениях pH среды



Предложены механизмы сорбции («восстановительное осаждение» или «сорбционно-реагентное взаимодействие») уранил-ионов в присутствии синтезированных сорбентов различного состава.

На рисунке представлена диаграмма количественной сорбции уранил-ионов из водных растворов при различных значениях рН среды, в присутствии композитных сорбентов. В таблице отражен фазовый состав композитных сорбентов в зависимости от метода и температурных условий их синтеза.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ тема № 00657-2020-0006.

УДК 544.03. 551+546.03+547.022+ 54.04+ 54.058

СОРБЦИЯ УРАНА С ПОМОЩЬЮ Se-ПРОИЗВОДНЫХ АМИДОКСИМОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Токарь Э.А.^{1,2}, Мацкевич А.И.¹, Маслов К.В. ², Тананаев И.Г. ², Егорин А.М.¹

¹ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

²ФГАОУ ВО Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Росси

Растущий спрос на урановую руду из-за широкого использования в атомной промышленности сопровождается накоплением твёрдых и жидких радиоактивных отходов, содержащих уран и дочерних продуктов распада. Процесс непрерывного поступления урана и дочерних продуктов его распада в биосферу происходит из горных и материнских пород вследствие естественных природных факторов. Данный процесс усиливается в процессе добычи и последующие переработки урановой руды на объектах атомной промышленности, создавая риски загрязнения природных вод, используемых в сельском хозяйстве, а также в качестве источника питьевой воды. В виду высокой токсической и радиотоксической опасности изотопов урана, имеющих широкий спектр водорастворимых форм в биосфере, актуальной является задача его селективного извлечения и концентрирования из природных и технологических вод, в том числе как ценного сырья.

Из всех известных методов наиболее предпочтительным является селективная адсорбция. В качестве адсорбентов могут применяться различные природные и синтетические материалы.



VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» и
Молодежная школа по радиоэкологии

Класс синтетических материалов включает обширное количество различных адсорбентов, которые можно разделить на неорганические и органические, а также композиты на их основе. Однако, большинство известных адсорбентов, таких как оксиды и гидроксиды переходных металлов (Mn, Fe, Ti, Al и др), имеют ряд ограничений своего использования: узкий диапазон рабочего pH раствора, низкая кинетика ионного обмена, использование в условиях низкой минерализации в виду высокого влияния конкурирующих ионов.

Среди органических адсорбентов наибольший интерес привлекают материалы с хелатирующими функциональными группами, такие как аминокислоты, амидоксимы и имидацетаты за счёт их существенно высокой адсорбционной способности связывания урана, в результате реакций ионного обмена и комплексообразования.

Так, в результате реакции окислительной поликонденсации N'-гидрокси-1,2,5-оксадиазол-3-карбоксимидамида с SeO_2 в работе был получен Se-производный амидоксим, элементарные звенья которого связаны между собой за счёт образования прочных диселинидных мостиков. Был установлен элементный состав материала, а также предложена структура элементарного звена. Оценены сорбционно-селективные характеристики, установлено что адсорбент может быть использован для селективного извлечения U (VI) из жидких сред с pH 6-9. Оценено влияние некоторых анионов и катионов на эффективность извлечения U (VI). Для использования в качестве набивки сорбционных колонн были получены композитные материалы с использованием в качестве матрицы силикагеля с содержанием 35, 50 и 65 % масс и хитозана в мольном соотношении хитозан/амидоксим – 1/1 и 2/1. Значения предельной адсорбции урана, рассчитанные по уравнению Ленгмюра, составили 620-760 мг/г, 150-200 мг/г, 370 мг/г для композита на основе силикагеля, хитозан и не композитного адсорбента, соответственно. Установлено, что с повышением удельной поверхности для композитных адсорбентов происходит возрастание кинетических параметров адсорбции по сравнению с непористым материалом. В частности, в 2 раза увеличена предельная сорбционная ёмкость и скорость поглощения урана из раствора.

Таким образом полученные материалы можно рекомендовать для использования в целях извлечения и концентрирования UO_2^{2+} из технологических и природных слабощелочных вод с высокой минерализацией.

Исследование сорбционных характеристик выполнено при частичной поддержке государственного заказа Института химии ДВО РАН (проект № 0205-2021-0002).