

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Иркутский государственный университет»

Институт нефте- и углехимического синтеза

Иркутский научный центр СО РАН

## **Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи**

Тезисы докладов  
Всероссийской научной конференции,  
посвященной 80-летию  
химического факультета ИГУ

Иркутск, 23–26 мая 2013 г.



УДК 541(063)+542(063)

ББК 24л0

Т33

Печатается по решению  
ученого совета химического факультета ИГУ

**Издание выходит в рамках  
Программы стратегического развития  
ФГБОУ ВПО «ИГУ» на 2012–2016 гг., проект Р111–03–002**

**Конференция поддержана Российским фондом  
фундаментальных исследований**

Редакционная коллегия:

*Д. А. Шабалин, О. В. Аleshкова*

Т33

**Теоретическая и экспериментальная химия глазами  
молодежи** : тез. докл. Всерос. науч. конф., посвящ. 80-  
летию хим. фак. ИГУ. Иркутск, 23–26 мая 2013 г. / ФГБОУ  
ВПО «ИГУ» ; Ин-т нефте- и углехим. синтеза ; Иркут. науч.  
центр СО РАН. – Иркутск : Изд-во ИГУ, 2013. – 165 с.

**ISBN 978-5-9624-0765-4**

Материалы отражают результаты исследований по двум науч-  
ным направлениям: «Общая и неорганическая химия» и Органическая  
химия".

Предназначены для студентов, аспирантов и преподавателей ву-  
зов химического, химико-технологического и медицинского профи-  
лей, а также научных работников химических институтов.

УДК 541(063)+542(063)

ББК 24л0

ISBN 978-5-9624-0765-4

© ФГБОУ ВПО «ИГУ», 2013

СЕКЦИЯ  
**«Общая и неорганическая химия»**

**ОБРАЗОВАНИЕ ЛИМОННОКИСЛЫХ КОМПЛЕКСОВ  
ТИТАНА (IV) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

О. П. Айсувакова<sup>1</sup>, С. Г. Безрядин<sup>1</sup>,  
В. В. Чевела<sup>2</sup>, В. Ю. Иванова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Оренбургский государственный аграрный университет  
Россия, 460000, Оренбург, ул. Челюскинцев, 18

<sup>2</sup> Химический институт им. А. М. Бутлерова КФУ  
Россия, 420008, Республика Татарстан, Казань, ул. Кремлевская, 18

Вопрос о состоянии цитратов титана (IV) в водных растворах в настоящий момент изучен слабо. В литературе практически отсутствуют сведения о константах образования цитратов титана (IV), а данные о равновесиях комплексообразования в системе титан (IV) – лимонная кислота ограничены соотношением металл:лиганд 1:3 [1–3].

Нами изучены системы  $TiCl_4$  – лимонная кислота и  $TiOSO_4$  – лимонная кислота методом pH-метрического титрования в сочетании с математическим моделированием при эквимольном соотношении металл:лиганд в интервале значений pH 1,8–10,5. Концентрацию титана(IV) изменяли в пределах 0,0026–0,01 моль/л. Среднюю степень оттитрованности лимонной кислоты рассчитывали по Бьерруму. Моделирование состава образующихся комплексных соединений и расчёт констант равновесий их образования проведены с использованием программного комплекса, разработанного профессором Ю. И. Сальниковым [4].

Основываясь на литературных данных можно предположить, что с оксикислотами возможно образование как моноядерных, так и полиядерных комплексных форм [4; 5]. Математическое моделирование равновесного состава системы  $\text{TiOSO}_4$  – лимонная кислота для эквимольного соотношения показало, что равновесие не может быть описано только набором моноядерных форм, поэтому нами учитывались формы большей ядерности. Так в кислой области (pH 1,8–6,5) одновременно сосуществуют мономеры и димеры, а при pH > 6,5 – димеры и тримеры различной степени протонизации. При этом для форм 1:1 и 2:2 наблюдается конкуренция в кислой области, а для форм состава 2:2 и 3:3 – в щелочной. Образование формы состава 3:3 начинается уже в кислой области при pH 4,0, однако значимой доля накопления этих форм становится лишь при pH > 7,0.

При обработке результатов pH-метрического титрования системы  $\text{TiCl}_4$  – лимонная кислота в диапазоне pH 1,9–10, нами обнаружены формы состава 1:1. Введение частиц более высокой ядерности состава 2:2 и 4:4 существенно улучшает матрицу стехиометрии. Комплексные формы состава 1:1 и 2:2 доминируют в кислой области (pH < 6,5), а формы состава 4:4 – в нейтральной и щелочной (pH > 6,0).

Таким образом, показано, что в системе  $\text{TiOSO}_4$  – лимонная кислота существуют цитраты титана (IV) состава 1:1, 2:2, 3:3, а для системы  $\text{TiCl}_4$  – лимонная кислота 1:1, 2:2, 4:4 в широком интервале значений pH. В кислой области преобладают протонированные цитраты титана (IV) состава 1:1 и 2:2, а для нейтральной и щелочной областей в сульфатных растворах образуются формы состава 3:3, а для хлоридных более характерно образование тетрамеров 4:4. Рассчитаны константы образования и доли накопления данных комплексных форм.

### Литература

1. Collins J., Uppal R., Incarvito C., Valentine A. // *Inorg. Chem.* – 2005. – Vol. 44, N 10. – P. 3431–3440.
2. Deng Y. -F., Zhou Z. -H., Wan H. -L. // *Inorg. Chem.* – 2004. – Vol. 43, N 20. – P. 6266–6273.
3. Panagiotidis P., Kefalas E., Raptopoulou C., Terzis C., Mavromokos T., Salifoglou A. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2008. – Vol. 361. – P. 2210–2224.
4. Полиядерные комплексы в растворах / Ю. И. Сальников, А. Н. Глебов, Ф. В. Девятков. – Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 288 с.
5. Чевела В. В., Безрядин С. Г., Иванова В. Ю., Мухамедьярова Л. И., Григорьева Н. А., Залымов В. С., Смирнова Л. Г. // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки.* – 2010. – Т. 152, кн. 4. – С. 249–255.

# РАЗДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ПРОВОДИМОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{11}$ НА ПАРЦИАЛЬНЫЕ ВКЛАДЫ ( $\text{O}^{2-}$ , $\text{H}^+$ , $e^-$ )

С. А. Баскакова, К. Г. Белова, И. Е. Анимица

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

Ионика твердого тела интенсивно развивается в течение последних 40 лет, при этом исследования ионного транспорта не теряют актуальности, так как с одной стороны дают информацию о связи строения и свойств веществ, а с другой – позволяют выявить новые материалы с электролитической проводимостью.

Исследуемый твердый раствор  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{1,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_{11}$  синтезирован на основе хорошо изученного твердого электролита  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ , имеющего структуру двойного перовскита с содержанием 1/12 вакансий кислорода. Общая электропроводность данного состава зависит от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе, а также является суммой парциальных проводимостей разного сорта частиц ( $\text{O}^{2-}$ ,  $h^+$ ).

Экспериментальные данные по проводимости, полученные при различных  $p\text{O}_2$  в сухой атмосфере ( $p\text{H}_2\text{O} = 10^{-5}$  атм.) показали, что в области высоких температур (выше  $500^\circ\text{C}$ ) общая электропроводность ( $\sigma$ ) увеличивается с ростом парциального давления кислорода, что свидетельствует о смешанном характере переноса и появлении электронной ( $p$ -типа) составляющей проводимости.

При температурах ниже  $500^\circ\text{C}$  проводимость практически не зависит от парциального давления кислорода, что свидетельствует о ее преимущественно ионном характере, обусловленном в сухой атмосфере переносом кислорода (структура имеет высокую кислородную разупорядоченность). Различия значений проводимости во влажной ( $p\text{H}_2\text{O} = 10^{-2}$  атм.) и сухой атмосферах позволяет говорить о появлении нового типа носителя заряда – протонов. Следовательно, можно выделить три сорта частиц, участвующих в электропереносе:  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $h^+$ .

Для расчета ионной составляющей  $\sigma_{\text{ион}}$  экспериментальные результаты обрабатывают в координатах  $\sigma_{\text{общ}} - (p\text{O}_2)^{1/4}$  и аппроксимируют уравнением вида ( $T = \text{const}$ ):

$$\sigma_{общ} = \sigma_{эл} + \sigma_{ион} = K * pO_2^{1/4} + \sigma_{ион},$$

где  $K$  – тангенс угла наклона зависимости  $\lg\sigma - \lg(pO_2^{1/4})$ .

Зная ионную составляющую, для определенного  $pO_2$  можно вычислить также электронную часть проводимости (рис. 1). Определив значения ионной проводимости из зависимостей  $\sigma = f(pO_2^{1/4})$ , можно рассчитать долю ионного переноса как  $\sum t_{ион} = \sigma_{ион}/\sigma$  для любого значения  $pO_2$  и температуры в исследованных интервалах.

В сухой атмосфере числа переноса кислорода достигает 40 % при  $T = 500$  °С (рис. 2). Для выделения парциальной составляющей, относящейся к протонам, необходимо рассмотреть зависимости, полученные для влажной атмосферы. Принимая во внимание, что  $(\sigma_{ион})^{вл} = \sigma_{O^{2-}} + \sigma_{H^+}$  и кислородно-ионная проводимость  $\sigma_{O^{2-}} (T = const)$  при внедрении воды не изменяется, величину протонной проводимости можно приближенно оценить по разности значений ионной электропроводности во влажной и в сухой атмосферах:  $\sigma_{H^+} = (\sigma_{ион})^{вл} - (\sigma_{ион})^{сух}$ , где значения ионной проводимости в различных атмосферах определены при обработке зависимостей  $\sigma = f(pO_2^{1/4})$ . Отсюда можно рассчитать ионное число переноса протонов:  $t_{H^+} = \sigma_{H^+}/\sigma$ , которое достигает при температуре.

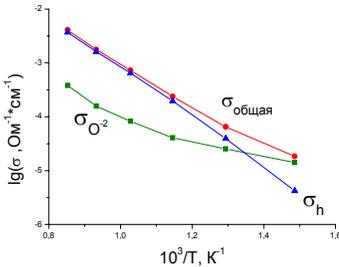


Рис. 1. Температурная зависимость парциальных проводимостей образца в сухой атмосфере

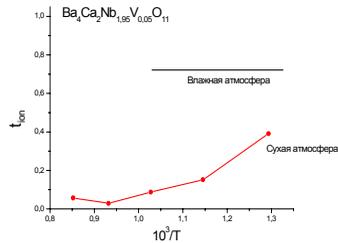


Рис. 2. Зависимость ионных чисел переноса для различных атмосфер

*НИР выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-31234 мол\_a.*

# МОДИФИЦИРОВАННЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

О. А. Веревкина, Т. А. Диденко

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского,  
Россия, 644077, Омск, пр. Мира, 55-а

Химическое модифицирование поверхности позволяет получить новый материал, сочетающий в себе достоинства вещества-модификатора и носителя. В качестве носителей наиболее широко используют силикагели, обладающие высокой механической прочностью и термостойкостью. Поверхность силикагелей благодаря наличию силанольных SiOH-групп имеет слабокислый характер. Поэтому большой интерес представляет модифицирование поверхности силикагелей соединениями, содержащими аминогруппы. Такое модифицирование позволит получить сорбент с новыми кислотно-основными свойствами поверхности. Кремнеземные материалы с привитыми на поверхность функциональными группами, обладающими основными свойствами, находят широкое применение в качестве сорбентов в химическом анализе, при проведении каталитических процессов [1].

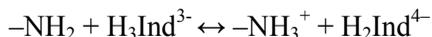
Целью данной работы является синтез и исследование свойств силикагеля, модифицированного моноэтаноламином. Для модифицирования нами выбран силикагель марки КСКГ, обладающий развитой поверхностью ( $220 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и являющийся преимущественно мезопористым (средний радиус пор  $12 \text{ нм}$ ). Методом термического анализа установлено, что содержание силанольных групп на образце силикагеля составляет  $4,5 \text{ SiOH}/\text{нм}^2$ .

Силикагель химически модифицировали моноэтаноламином. Для этого к навеске прокаленного силикагеля прибавляли свежеперегнанный обезвоженный моноэтаноламин и нагревали при температуре  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  и постоянном перемешивании. В результате поверхностного взаимодействия образуются структуры  $\equiv\text{Si} - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH}_2$ . Установлено, что модифицированный силикагель имеет удельную поверхность  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ . Термический анализ модифицированного силикагеля показал, что в данных условиях степень модифицирования поверхности равна  $2,0 \text{ масс. \%}$ , т. е. содержание привитых аминогрупп составляет  $2,7 \text{ SiOH}/\text{нм}^2$ .

Аминогруппы на поверхности модифицированного силикагеля будут обуславливать основные свойства полученного сор-

бента. Методом гидролитической адсорбции определено значение  $\text{pH}$  для образца, модифицированного моноэтаноламином, которое составило 9,0. Из литературных данных известно, что водные суспензии модифицированных силикагелей способны проявлять буферные свойства [2]. Ионы кальция образуют с индикатором арсеназо I соединения сине-фиолетового цвета, которые образуются лишь в щелочной среде, когда в растворе увеличивается содержание ионов  $\text{H}_2\text{Ind}^{4-}$ . Водный раствор арсеназо I в нейтральной среде имеет розовую окраску, переходящую в оранжево-красную при  $\text{pH}$  9–10 за счет образования основной формы (иона  $\text{H}_2\text{Ind}^{4-}$ ).

Для подтверждения буферных свойств модифицированного сорбента проведен УФ-спектроскопический анализ на примере комплексов кальция с арсеназо I в присутствии модифицированного силикагеля и в присутствии аммиачного буферного раствора. Максимумы поглощения в УФ и видимой области раствора индикатора и его смеси с ионами кальция в присутствии аммиачного буфера и в суспензиях модифицированных силикагелей совпадают. Значение  $\text{pH}$ , создаваемое в поверхностном слое модифицированного сорбента, достаточно для образования основной формы индикатора. Протекающий процесс может быть описан схемой:



Благодаря основным свойствам поверхности модифицированный сорбент проявляет буферные свойства. В дальнейшем планируется разработка методов экспресс-анализа определения ионов в водной среде с применением модифицированного силикагеля.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы. Соглашение №14.В37.21.1537.*

### Литература

1. Холин Ю. В., Зайцев В. Н., Мерный С. А., Донская Н. Д., Чистякова Ю. Н. // Укр. хим. журн. – 1993. – Т. 59, № 9. – С. 970–976.
2. Шаров А. В. Дис. ... канд. хим. наук. – Курган, 2010. – 116 с.

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИРОДНОГО ЛИДИТА

Н. В. Виноградов

Институт фундаментальных наук  
при Кыргызском национальном университете им. Ж. Баласагына  
Кыргызстан, 720033, Бишкек, ул. Фрунзе, 547

В связи с тем, что одним из приоритетов развития фундаментальной науки является создание и применение новых материалов с использованием энергосберегающих технологий, использование лидита представляет несомненный интерес.

Лидит – минерал, запасы которого огромны, использовался в древней Лидии в качестве пробирного камня.



Рис. 1. Образцы лидита, подготовленные к исследованиям

Лидит представляет собой альфа-кварц с распределенным в нем углеродом (от 9,7 до 4,0 %), обладающий необычными для минералов физическими и химическими свойствами.

С помощью методов оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии проведены исследования структуры лидитов. При травлении плавиковой кислотой выявлены игольчатые структуры, армирующие лидит, которые деградируют при нагревании образцов до 1200 °С. Рассмотрены полиморфные превращения оксида кремния ( $\alpha$ - и  $\beta$ -кварца, тридимита,  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристобалита). Проведены исследования, направленные на выявление  $\text{SiO}_2$  – типа коэсита или стишовита в структуре лидита. Проводится поиск соединений алюминия с оксидом кремния, установление их возможных полиморфных форм (силлиманита, муллита, кианита, андалузита) и взаимных превращений при высоких температурах.

При изучении ИК-спектрограмм лидитов установлено наличие двуоксида кремния во всех образцах кварца, лидита природно-

го и прокаленного при 1200 °С. Карбиды кремния и монооксид кремния не обнаруживаются, следовательно, указанные соединения образуются в лидитах при температурах выше 1200 °С. При термообработке происходит графитизация углерода в лидите. В углеродистом остатке, состоящем на 40 % из углерода и на 60 % из смеси пластинчатых и игольчатых кристаллов, после травления плавиковой кислотой обнаруживаются соединения Si-O-Me. Это можно интерпретировать как концентрирование в остатке углерода и устойчивых силикатов, в том числе силиката алюминия.

Проведены долговременные эксперименты по изучению химической стойкости лидита в агрессивных средах. Образцы лидита выдерживали в кислотах, щелочи и других агрессивных средах различной концентрации в течение трёх месяцев. Периодически образцы подвергали всестороннему исследованию с помощью микроскопии, рентгенографического анализа. Испытания лидита на химическую стойкость проведены на основании действующего ГОСТа 473.1-81 «Изделия химически стойкие и термостойкие керамические». Установлено, что агрессивные среды практически не оказывают влияния на структуру и свойства лидита. Это позволяет рекомендовать его использование в качестве химически стойкого материала [1].

Исследовалось использование лидитовой крошки в качестве фильтрующего элемента. Доказано, что лидитовые фильтры эффективнее обычных кварцевых. Лидитовые фильтры более эффективно поглощают ионы вредных металлов, даже без использования коагулянтов. Это объясняется наличием на поверхности лидитовой крошки включений углерода, который изменяет поверхностно-сорбционные свойства и благоприятствует сорбции ионов.

Даны рекомендации по безотходному использованию лидита.

### **Литература**

1. Применение лидита в качестве химически стойкого материала. Патент №1410 / Н. В. Виноградов [и др.]. Зарегистр. в Гос. реестре изобретений Кыргызской Республики 30.11.2011.

# ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ ХИТОЗАН-МЕДЬ С БАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Н. Р. Вохидова<sup>1</sup>, М. Э. Саттаров<sup>2</sup>, С. М. Югай<sup>1</sup>, С. Ш. Рашидова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан  
Узбекистан, 100128, Ташкент, ул. А. Кадыри, 76

<sup>2</sup> Институт микробиологии Академии наук Республики Узбекистан  
Узбекистан, 100128, Ташкент, ул. А. Кадыри, 76

Повышенный интерес к наноразмерному состоянию металлов и оксидов обусловлен огромным потенциалом их использования в современных технологиях как важных классов магнитных материалов, катализаторов, биологически активных агентов и т. д.

Особенно получение металлсодержащих препаратов на основе полимеров, в частности, хитозана является наиболее развивающимся направлением. Известно, что Ag- и Cu-хитозановые нанометаллополимерные композиты обладают бактерицидным и бактериостатическим эффектами в отношении бактерий *S. epidermidis*, *E-coli* и споровой формы *B.cereus* [1]. Также хитозановые волокна после обработки водным раствором  $\text{CuSO}_4$  проявляют повышенные антимикробные свойства по сравнению со свойствами исходных, необработанных волокон [2].

В связи с этим, получение наноструктурированных систем на основе хитозана и d-элементов, содержащие как ионы, так и наночастицы меди представляют как фундаментальное, так и прикладное значения.

Нами синтезированы наноструктурированные системы на основе хитозана *Bombyx mori* и  $\text{Cu}^{2+}$  в присутствии восстановителей. Полученные образцы идентифицированы УФ-спектроскопией, также с помощью атомно-силового микроскопа марки AFM 5500. Результаты показывают, что данный метод позволяет получить наноструктурированные системы на основе хитозана и ионов меди с размерностью от 2,5 до 25 нм.

Изучена антагонистическая активность некоторых образцов хитозана и его наносистем с ионами меди в отношении фитопатогенных грибов *Fusarium solani* 169, *Fusarium oxysporum* 280 и *Verticillium dahliae* 57. Установлено, что образцы хитозана *Bombyx mori* и его наноструктурированные системы с медью эффективно ингибируют рост и развитие фитопатогенных грибов. Зона ингибирования роста патогенных грибов достигает значи-

тельных величин – от 15 до 45 мм. Установлено, что полученные образцы могут быть использованы в профилактике и лечении некоторых грибковых заболеваний в сельском хозяйстве.

### **Литература**

1. Саид-Галиев Э. Е. [и др.] // Рос. нанотехнологии. – 2011. – Т. 6, № 5–6. – С. 94–194.
2. Yimin Q., Changjun Zhu, Jie Chen, Mohsen M. // Chem. Fiber. Int. – 2009. – Vol. 59, N 3. – P. 154–156.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЫ «МУНОК» АНАЛОГА «НАФТУСИ»**

Л. Б. Гамбужапова

Иркутский государственный университет  
Россия, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Изучение состава биологически активных веществ (БАВ) минеральных вод (МВ) и препаратов из них, служит источником получения принципиальной информации, для выбора методов получения и стабилизации лечебных свойств таких препаратов. В настоящее время все чаще высказывается мнение, что лечебным началом некоторых минеральных вод являются органические биологически активные вещества (БАВ). К ним, прежде всего, относится всемирно известная (МВ) типа «Нафтуся» (Трускавецкое месторождение). Ранее считалось, что бальнеологическая активность вод типа «Нафтуся» определяется наличием в них гидрофильных и гидрофобных БАВ [1].

Некоторые исследователи считают, что действующее начало содержится не только в ее исходных органических веществах, а также продуктах их микробной трансформации. Идентифицировать такие растворенные органические вещества чрезвычайно сложно из-за их низкой концентрации, и многокомпонентности [2].

Впервые полученные данные о содержании в составе БАВ «Нафтуся» алифатических углеводов хорошо согласуются с нашими данными и современными представлениями о нефтяном происхождении МВ такого типа.

Исследования, проведенные на современном аналитическом уровне [3], при прямом вводе образца полученного методом твер-

дофазной экстракции в масс-спектрометр, показали присутствие до 20 % непредельных алифатических углеводородов.

Предложенная ранее методика выделения органических БАВ для получения препарата из МВ «Новонукутская Мацеста», была применена для создания препарата из МВ «Мунок» проявляющая бальнеологическую активность характерную для вод типа «Нафтуса» [4].

Извлечение органических компонентов из исследуемых образцов проводили после отделения взвесей фильтрованием, прокачивая анализируемый раствор через патрон фирмы Supelco C<sub>18</sub>, с содержанием 5 об.% этанола для улучшения сорбционной способности обращенной фазы. Пробу МВ «Мунок», 1000 мл источника № 17 и препарата полученного из нее после проведения твердофазной экстракции патрон последовательно промывали 1,5 мл ацетонитрила для отделения загрязнителей, эфиров фталевой кислоты, а затем 1,5 мл н-гексана.

Данные гексановых смывов, полученные методом хромато-масс-спектрометрии образцов полученных методом твердофазной экстракции исходной МВ «Мунок» и препарата выделенного из нее показано, что основными компонентами являются линейные углеводороды и до 30 % из них являются непредельные углеводороды. В основном наблюдается присутствие «тяжелых» алифатических углеводородов от декана (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) до докозана (C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>). Полученные нами данные хорошо согласуются с данными о содержании в составе бальнеологически активных веществ «Нафтуса» алифатических углеводородов и современными представлениями о нефтяном происхождении МВ такого типа.

### Литература

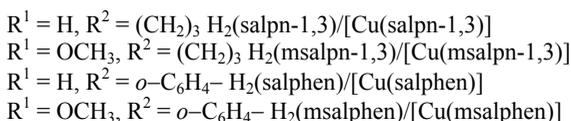
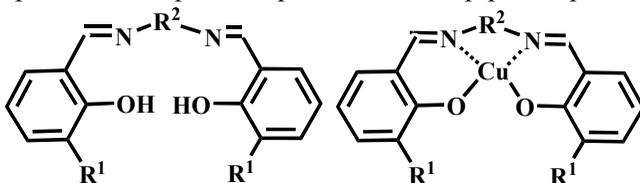
1. Физиологические основы лечебного действия воды «Нафтуса» / М. С. Попович [и др.]. – Киев : Наукова думка, 1989. – 143 с.
2. Быкова Е. Л. Изучение микрокомпонентного состава и органического вещества минеральных вод курорта Трускавец // Тр. ВНИИ гидрогеологии и инж. геологии. – М., 1965. – С. 67–68.
3. Дацько О. Р., Бубняк А. Б., Івасівка С. В. // Трускавецький бальнеологічний альманах : матеріали V конф. Асоціації учених, присв. 180-річчю курорту та 60-річчю м. Трускавця. – Трускавець, 2007. – С. 259–265.
4. Шпейзер Г. М., Хуторянский В. А., Родионова В. А., Минеева Л. А., Смирнов А. И., Глебец Вл. И., Мальшкина Н. А., Юшков Г. Г., Игуменьцева В. В., Щукина О. Г., Бенеманский В. В., Буц М. М. // Вопр. курортологии. – 2010. – № 4. – С. 41–42.

# ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ФОРМ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) С АРОМАТИЧЕСКИМИ ДИИМИНАМИ N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ТИПА

А. М. Голяков, Л. П. Ардашева, А. Н. Борисов

Российский государственный педагогический университет  
им. А. И. Герцена  
Россия, 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48

Электрохимическое окисление ряда ароматических азометинов и соответствующих комплексов *d*-элементов протекает по катион-радикальному механизму и приводит к образованию проводящих полимеров; вторичное структурирование поли-[M(Schiff)] возможно за счет ππ- и dπ-взаимодействия. Исследуемые в работе полимерные комплексы Cu(II) проявляют фотоэлектрохимическую активность: при непрерывном облучении модифицированных электродов, находящихся в фоновом растворе, регистрируется положительный по знаку фотовольтаический эффект ( $\Delta E^{hv}$ ). Установлено, что фотовозбуждению подвергаются только восстановленные фрагменты, о чем свидетельствует резкое падение величины  $\Delta E^{hv}$  с ростом степени допирования полимеров. Величина фотопотенциала также уменьшается с ростом толщины пленок, что объясняется локализацией процессов фотопереноса электрона на межфазной границе полимер/раствор электролита.



При действии полихроматического света лампы СВД-120А получены следующие значения  $\Delta E^{hv}$  (мВ): поли- $\text{H}_2(\text{msalpn-1,3})$  – 55; поли- $[\text{Cu}(\text{salpn-1,3})]$  – 100; поли- $[\text{Cu}(\text{msalpn-1,3})]$  – 70; поли- $[\text{Cu}(\text{salphen})]$  – 90; поли- $[\text{Cu}(\text{msalphen})]$  – 90. В качестве фонового раствора использовали 0,1 М  $\text{NaClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ .

Предложена качественная модель возникновения фотопотенциала с участием исследуемых полимеров. Фотовозбуждение приводит к возникновению экситонных состояний, которые мигрируют к границе раздела полимер/электролит, где происходит захват электронов адсорбированными акцепторами. Вакансии (катион-радикалы), локализованные у границы раздела, за счет самообмена электроном достигают поверхности электрода и повышают его потенциал. Существенное влияние на характер изменения и значение фотопотенциала оказывает состав фонового раствора, а именно присутствие в нем восстановителей и окислителей, определяющих направление переноса электронов на межфазной границе раствор/полимер. В качестве компонентов фонового раствора использовали: EtOH, амины,  $\text{HClO}_4$  ( $\text{H}^+$ ) и метилвиологен ( $\text{MV}^{2+}$ ). Во всех случаях внесение восстановителей в раствор приводит к падению величины фотопотенциала, а окислителей – к его росту. В зависимости от природы полимера прирост величины  $\Delta E^{hv}$  составил от 1,5 до 7 раз при добавлении  $\text{MV}^{2+}$  (рис. 1) и до 2,5 раз – при внесении  $\text{HClO}_4$  ( $10^{-4}$  М).

Установлено влияние концентрации внесенного компонента на величину фотопотенциала. Например, увеличение концентрации  $\text{HClO}_4$  в фоновом растворе приводит к резкому падению величины  $\Delta E^{hv}$ , что, вероятно, связано с разрушением полимера за счет гидролиза иминных связей.

Таким образом, варьируя состав фонового раствора, можно изменять направление переноса электронов через межфазную границу полимер/раствор и в объеме полимера, а также концентрацию вакансий и величину фотопотенциала.

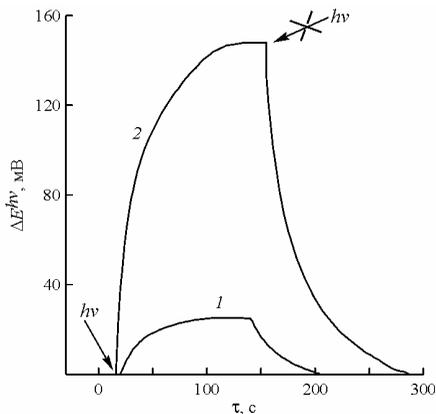


Рис. 1. Изменение потенциала системы Pt/поли-[Cu(salpn-1,3)] при фотооблучении – кривая 1. Кривая 2 – фотовольтаический эффект в присутствии  $\text{MV}^{2+}$ . Фоновый раствор – 0.1 М  $\text{NaClO}_4/(\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O} = 7:3)$ .

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА $[\text{H}(\text{DMSO})_2][\text{Os}^{\text{III}}(\text{dmsO-S})_2\text{Br}_4]$

Е. В. Доброхотова, О. В. Рудницкая, Е. К. Култышкина

Российский университет дружбы народов  
Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

Диметилсульфоксидные комплексы являются прекурсорами при синтезе соединений платиновых металлов заданного состава и свойств. Наименее изученными остаются комплексы осмия.

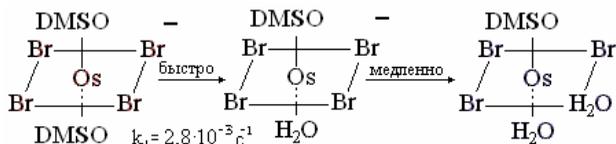
Из бромодиметилсульфоксидных комплексов осмия известны цис- и транс- $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{DMSO})_4\text{Br}_2]$  [1]. Цель работы – изучение строения и свойств нового бромодиметилсульфоксидного комплекса осмия(III)  $[\text{H}(\text{DMSO})_2][\text{Os}^{\text{III}}(\text{dmsO-S})_2\text{Br}_4]$ .

Соединение синтезировано взаимодействием  $\text{H}_2[\text{OsBr}_6]$  с ДМСО, состав установлен методом химического анализа. В ИК спектре наблюдаются полосы поглощения  $\nu(\text{S-O})$  *S*-координированных молекул ДМСО при 1080, 1096  $\text{см}^{-1}$ , а также широкая полоса  $\nu(\text{S-O-H-O-S})$  катиона  $\text{H}(\text{DMSO})_2^+$  с максимумом при 728  $\text{см}^{-1}$ . В спектре ПМР в ДМСО- $d_6$  присутствует сигнал метильных протонов координированного через серу ДМСО -14,30 м.д. (сильное смещение характерно для парамагнитных комплексов  $\text{Os}^{\text{III}}$ ). В масс-спектре ESI  $[\text{M}]^-$  сигнал 667,7  $m/z$  соответствует  $[\text{Os}(\text{DMSO})_2\text{Br}_4]^-$ -иону.

Свежеприготовленные растворы соединения в ДМСО, хлороформе, воде и НВг имеют очень близкие спектры, что указывает на сохранение строения  $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{dmsO-S})_2\text{Br}_4]$ -иона при растворении. Комплекс осмия(III) в растворах весьма лабилен.

В ДМСО происходит медленное замещение  $\text{Br}^-$ -ионов на молекулы растворителя и восстановление осмия до с.о. +2, в твердую фазу выделяется комплекс *trans*- $[\text{Os}(\text{dmsO-S})_4\text{Br}_2]$ .

В водном растворе во времени происходит замещение лигандов на молекулы воды по схеме:



При этом происходят соответствующие изменения в электронных (рис. 1) и масс-спектрах.

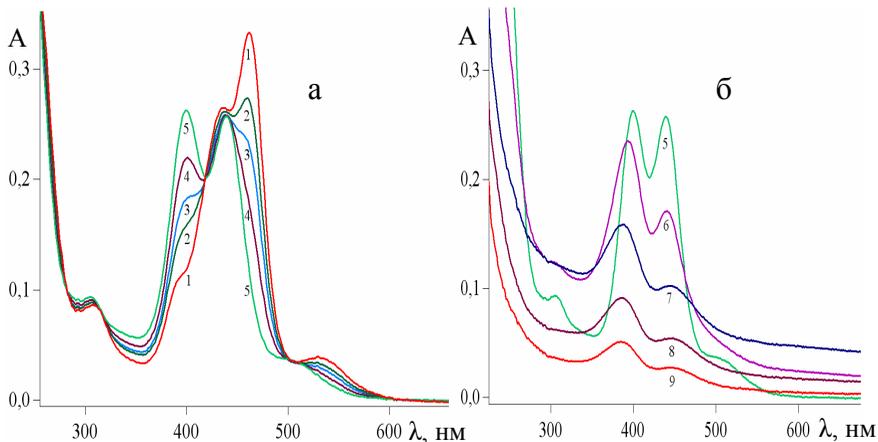
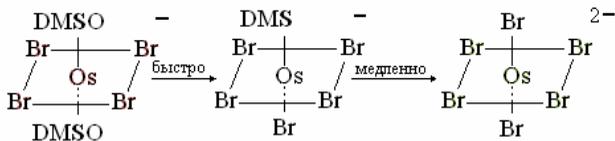


Рис. 1. Изменение ЭСП водного раствора  $[H(DMSO)_2][Os(dmso-S)_2Br_4]$  при комнатной температуре. Время выдержки:  
 а) 1 – 3 мин; 2 – 25 мин.; 3 – 45 мин; 4 – 1 ч 20 мин; 5 – 3 ч 10 мин  
 б) 6 – 6 дней; 7 – 18 дней; 8 – 24 дня; 9 – 28 дней

Соотношение интенсивностей сигналов в масс-спектрах, полученных распылением свежеприготовленного водного раствора соответствующих  $[Os(DMSO)_2Br_4]^-$ ,  $[Os(DMSO)Br_4]^-$  и  $[OsBr_4]^-$  - ионам составляет 1:2:1, а в распыленном через 30 мин – 1:2:2.

В растворе 4 моль/л  $HBr$  вначале происходит замещение одной из молекул ДМСО на  $Br^-$ -ион и дезоксигенирование оставшегося во внутренней сфере ДМСО с образованием комплекса осмия(IV)  $[Os^{IV}(DMS)Br_5]^-$ , затем замещение диметилсульфида на  $Br^-$ -ион с образованием  $[Os^{IV}Br_6]^{2-}$ :



## Литература

1. Доброхотова Е. В. // Химия в современном мире : тез. докл. V Всерос. конф. студентов и аспирантов – СПб., 2011. – С. 203–205.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫХ КАТИОНОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР $^{17}\text{O}$

Е. С. Емельянова, Д. Ф. Кушнарёв

Иркутский государственный университет  
Россия, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

В настоящее время искусственно синтезированные цеолиты находят широкое применение в водоочистительных приборах, а так же в нефтехимии, как катализаторы многих процессов. В качестве параметра активности цеолитообразования из гелей может быть рассмотрена структурирующая способность по отношению к водной матрице темплатов. Для её оценки необходимо знать термодинамические характеристики тетраалкиламмониевых солей, как главного компонента исходной смеси цеолитообразующего геля.

Была проведена сравнительная оценка степени ассоциации молекул воды в исследуемых системах «вода – TEtAmBr» и «вода – TEtAmOH» на основе разрабатываемой нами модели, учитывающей изменения химических сдвигов ядер кислорода  $^{17}\text{O}$ .

Модель равновесного состояния воды может быть представлена следующим образом:



где  $M_{\text{св}}$  – свернутая в циклы форма ассоциата,  $M$  – разрушенное или отличное от упорядоченной свёрнутой формы состояния ассоциата.

Наблюдаемый химический сдвиг  $\delta$  ядер  $^{17}\text{O}$  может быть представлен вкладами «слабо» ( $\delta_m$ ) и «сильно» ассоциированных ( $\delta_{\text{св}}$ ) молекул воды:

$$\delta - \delta_m = (\delta_{\text{св}} - \delta_m) \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 + \exp(-\Delta H / RT + \Delta S / R)} \right)$$

Используя экспериментальные данные и уравнение для  $K$ :

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R},$$

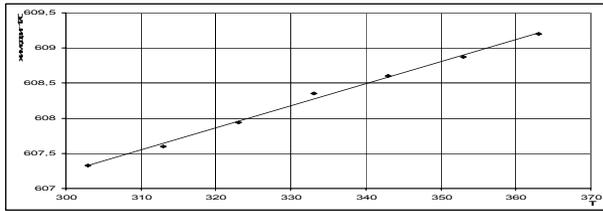
методом наименьших квадратов рассчитаны значения энтальпии ( $\Delta H$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ) процесса обмена между сильными и слабыми водными ассоциатами молекул для исследуемых систем.

Таблица 1

Значение термодинамических величин процесса «структурирования» молекул воды в системах «вода – TEtAmBr», «вода – TEtAmOH»

| Система          | $\Delta H$ , кДж/моль | $\Delta S$ , Дж/моль |
|------------------|-----------------------|----------------------|
| «вода – TEtAmBr» | -13,5                 | -32,3                |
| «вода – TEtAmOH» | -13,1                 | -43,9                |
| вода             | -20,7                 | -50,6                |

Для получения крайних точек  $\delta_m = 615,5$  м.д. и  $\delta_{св} = 606,4$  м.д. был построен график зависимости  $\delta$  ядер  $^{17}\text{O}$  от температуры.

Рис. 1. График зависимости  $\delta$  ядер  $^{17}\text{O}$  от температуры

И затем аппроксимацией были найдены значения химических сдвигов, которые использовались при расчёте по вышеуказанной формуле. Найденные величины соответствовали уже известным значениям энтальпии и энтропии для воды.

Процесс «структурирования» молекул воды в системах «вода – TEtAmBr», «вода – TEtAmOH» сопровождается тепловыми эффектами выигрыша энергии ( $\Delta H = -13,5$  кДж/моль и  $\Delta H = -13,1$  кДж/моль соответственно (табл. 1)). Энтропия рассматриваемого процесса также имеет отрицательный знак, причем для системы «вода – TEtAmOH» абсолютная величина её несколько превышает таковую для системы «вода – TEtAmBr», что связано с ролью противоиона в организации водной матрицы. Вычитание значений изменения энтропии стандартной воды из таковых для водных растворов исследуемых систем позволяет предсказать их структуру. Выигрыш в энергии для системы «вода – TEtAmOH» (6,7 Дж/моль), который примерно в 3 раза меньше, чем для системы «вода – TEtAmBr» (18,3 Дж/моль) даёт право предположить, что она имеет рыхлую структуру, по сравнению с системой «вода – TEtAmBr», за счёт образования дополнительных глобул вокруг гидроксид-иона.

Систему «вода – TEtAmOH» выгодно использовать в производстве цеолитов благодаря подобной структуре. Но из-за дороговизны данного компонента используют относительно близкую по термодинамическим характеристикам систему «вода – TEtAmBr».

## **СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАТИНОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ТИТАНОВЫХ ПОДЛОЖКАХ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ И МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ**

Г. В. Жаравина, Е. А. Тюхай

Иркутский государственный университет  
Россия, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

В настоящее время титан широко применяется на практике для изготовления оборудования химической промышленности, электровакуумных приборов, в авиа- и ракетостроении; успешно применяется в медицине как инертный, биосовместимый материал, пригодный для создания имплантов. Платинирование – нанесение на поверхность титана тонкого слоя платины – перспективно для повышения коррозионной стойкости и обеспечения ряда уникальных свойств получаемых материалов.

Титан платинировали тремя способами: 1 – магнетронное напыление платины; 2 – гальваническое нанесение платины из электролита, содержащего  $H_2[PtCl_6]$ ; 3 – электрохимически, через стадию меднения титана с последующим замещением меди на платину в растворе  $H_2[PtCl_6]$ . Полученные образцы исследовали методами циклической вольтамперометрии и АСМ.

Данные вольтамперометрических измерений представлены на рис. 1. Очевидно сходство результатов, полученных для электрохимически нанесенных покрытий, и их отличия от напыленного образца. Это проявляется как в области потенциалов, при которых происходит десорбция кислорода, так и при потенциалах, отвечающих адсорбции водорода на платине.

Данные электрохимического исследования сопоставлены с результатами, полученными на тех же образцах методом АСМ (рис. 2). При магнетронном напылении поверхность образца получается достаточно гладкой со средним размером частиц 120

нм; слой, нанесенный электрохимически, получается более рыхлым, с латеральным размером крупных частиц до 700 нм, средние и мелкие частицы располагаются равномерно по всей поверхности. На фазовом контрасте видны включения соли электролита.

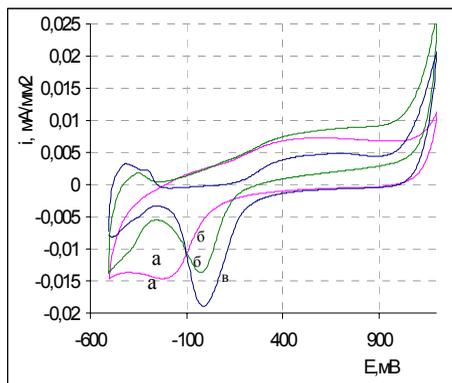


Рис. 1. Вольтамперограммы титановых электродов, платинированных методами: а – магнетронного напыления, б – гальванического осаждения, в – непрямого электрохимического осаждения. Фосфатно-щелочной буферный раствор (0,1 М, рН 7,4), скорость наложения потенциала 50 мВ/с, хлорсеребряный электрод сравнения

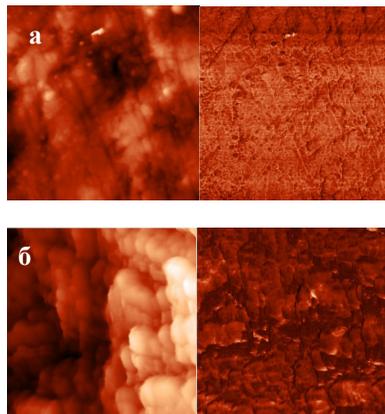


Рис. 2. АСМ изображения (полуконтактная мода) поверхности платины, полученной: а – магнетронным напылением, б – гальванически. Размер изображений 5 мкм Слева – топография, справа – фазовый контраст

Слой платины, полученный на титановой подложке гальваническим осаждением, демонстрирует максимальное сходство с электрохимическим поведением гладкой поликристаллической платины и характеризуется более высокой стабильностью по сравнению с напыленным слоем. При этом не прямое электрохимическое платинирование, проходящее через стадию меднения титана с последующим замещением меди на платину, позволило получить наибольшие значения токов в пиках десорбции как кислорода, так и водорода.

Несмотря на то, что пока не удалось обеспечить приемлемую стабильность слоя напыленной платины в водных растворах, электрохимический отклик такой системы продемонстрировал важные особенности, позволяющие предполагать перспективность этого метода для управления свойствами материалов, используемых в медицинской и химической промышленности.

# О ВЛИЯНИИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ГЛИН ЛУКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Е. С. Иванова, Ю. Ю. Гавронская

Российский государственный педагогический университет

им. А. И. Герцена

Россия, 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48

Перспективы использования глин в качестве природных сорбентов, в том числе для очистки вод от ионов тяжёлых металлов, определяются их экономической доступностью и адсорбционно-структурными характеристиками. С целью повышения сорбционной ёмкости используют различные способы обогащения и активации, как правило, требующие использования дополнительных реактивов и дорогостоящих установок.

В качестве исходного материала использовали глину Луковского месторождения Псковской области состава (масс. %):  $\text{SiO}_2$  – 55,16,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 15,52,  $\text{CaO}$  – 6,51,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 5,33,  $\text{MgO}$  – 2,73,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,83,  $\text{TiO}_2$  – 0,8,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  – 1. Были исследованы три формы луковских глин: нативная, термомодифицированная (ТМГ) и декатионированная (Н-форма). Во всех случаях глиняную массу формовали в гранулы диаметром 4 мм и высушивали при 120 °С. Образцы нативной глины выдерживали при указанной температуре до удаления поверхностной и внутрискелетной воды. Дополнительная двухчасовая термическая обработка при 650 °С даёт механически устойчивый в водных растворах ТМГ – сорбент. Обработка 1М HCl в течение нескольких суток позволила практически полностью удалить ионы щелочных и щелочноземельных металлов с сохранением алюмосиликатного остова образца (Н-форма).

С целью изучения адсорбционно-структурных характеристик получены изотермы адсорбции паров воды при 25 °С на нативной, термомодифицированной и декатионированной глинах. Во всех трех случаях изотермы имели форму, типичную для микропористых сорбентов [1]. Начальные участки изотерм линеаризуются в координатах уравнения БЭТ, что позволило определить равновесное значение адсорбции паров воды при монослойном заполнении  $a_m$  и рассчитать величину удельной поверхности  $S_{уд}$

[2]. Величину объёма пор  $V_n$  вычисляли, используя равновесное значение адсорбции при практически полном капиллярно-конденсационном заполнении пор ( $P/P_s = 0,99$ ). Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Адсорбционно-структурные характеристики различных форм  
Луковских глин

|                              | Нативная | ТМГ    | Н-форма |
|------------------------------|----------|--------|---------|
| $a_m$ (ммоль/г)              | 0,4650   | 0,2378 | 0,7766  |
| $S_{v0}$ (м <sup>2</sup> /г) | 27,99    | 14,32  | 46,7    |
| $V_n$ (см <sup>3</sup> /г)   | 0,092    | 0,091  | 0,135   |

Значения  $a_m$ ,  $S_{v0}$  и  $V_n$  Н-формы Луковской глины существенно выше, чем нативной и ТМГ, что, очевидно, связано с высокой активностью и доступностью адсорбционных центров алюмосиликатного остова. Препятствием для практического применения Н-формы как эффективного сорбента может стать способ получения, связанный с расходом большого количества кислоты для декатионирования и, как следствие, экономическими и экологическими рисками ее утилизации. Образцы следующей после Н-формы по значениям  $a_m$ ,  $S_{v0}$  и  $V_n$  нативной глины в водных растворах набухают и постепенно разрушаются, образуя суспензии с различной седиментационной устойчивостью. Сравнительно невысокие по сравнению с Н-формой и нативной глиной характеристики ТМГ компенсируются механической прочностью и возможностью использования для очистки водных растворов. Предельное значение сорбции ионов  $Ni^{2+}$  из раствора на ТМГ сопоставимо со значением  $a_m$ , определенным по адсорбции паров воды и составило 0,11 ммоль/г, что позволяет рассматривать термомодифицированную глину Луковского месторождения Псковской области в качестве перспективного сорбента ионов тяжелых металлов.

### Литература

1. Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. – Киев : Наукова Думка, 1975. – 351 с.
2. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость : пер. с англ. / С. Грег, К. Синг. – 2-е изд. – М. : Мир, 1984. – 306 с.

# ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$

О. С. Каймиева, М. В. Морозова, В. М. Жуковский

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

Материалы с перовскитоподобной структурой  $\text{ABO}_3$  (где А – обычно редкоземельный элемент, В – 3d переходный металл) представляют собой большой интерес для использования в качестве катодных материалов. В частности, висмутсодержащие манганиты лантана могут применяться как электроды для твердых электролитов на основе оксида висмута.

Целью настоящей работы является синтез, исследование структурных и транспортных свойств подобной  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$  системы, где в качестве допанта на позицию лантана был выбран  $\text{Bi}^{3+}$ .

Образцы  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $x = 0,1-0,5$ ,  $y = 0,1-0,5$ ) были синтезированы по стандартной керамической технологии и с использованием цитратно-нитратного метода. Аттестацию полученных порошкообразных образцов проводили с помощью РФА. Обнаружено, что конечная температура синтеза снижается с возрастанием содержания висмута и в случае применения цитратного метода. По данным рентгенограмм было определено, что соединения обладают гексагональной симметрией (Пр. гр.  $R-3C$ ). Были рассчитаны параметры элементарных ячеек.

Исследование морфологии поверхности спеченного брикета и локального химического состава  $\text{La}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ , полученного через жидкие прекурсоры, выполнено с использованием РЭМ JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионного анализатора JEOL JED 2300. Микроизображения показали, что образец однофазный, средний размер частиц составляет порядка 1 мкм.

Методом импедансной спектроскопии была исследована электропроводность полученных соединений в интервале температур 800–200 °С, для чего использовалась двухконтактная ячейка с платиновыми электродами. Построены температурные зависимости электропроводности в координатах  $-\lg(\sigma T) - 1/T$ . Найдено, что в серии с одинаковым содержанием висмута, электропроводность образцов уменьшается с увеличением замещения железом.

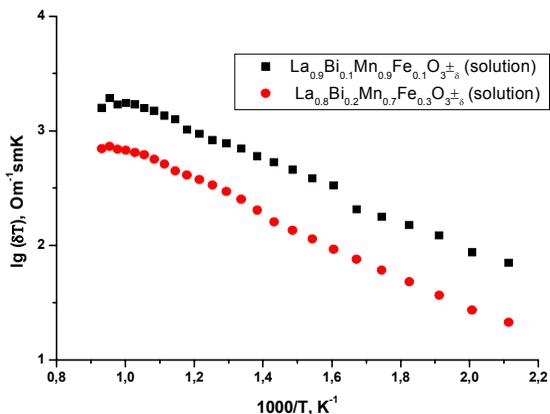


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00953-а.*

## УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

Н. И. Копич, В. М. Никольский

Тверской государственный университет  
Россия, 170100, Тверь, ул. Желябова, 33

Одной из основных проблем настоящего времени является охрана окружающей среды и снижение вредного воздействия на нее различных отраслей промышленности и сельского хозяйства.

Известен способ определения меди с помощью этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) в присутствии мурексида как металлоиндикатора, состоящий в том, что анализируемый раствор медной соли, содержащий не более 20 мг меди в 100 мл, нейтрализуют добавлением в небольшом избытке аммиака до рН около 8. При нейтрализации слабокислых растворов рекомендуется добавлять небольшое количество хлорида аммония, чтобы рН раствора не слишком повысился. После прибавления индикатора титруют установленным раствором комплексона до изменения окраски из желтой в фиолетовую.

К недостаткам этого метода следует отнести: использование в качестве комплексона этилендиаминтетрауксусной кислоты,

загрязняющей окружающей среде; титрование осуществляется в нейтральной среде ( $pH = 7-8$ ).

Нами предложен способ титриметрического определения меди с помощью иминодиянтарной кислоты (ИДЯК) в присутствии металлохромного индикатора. Для повышения избирательности метода и точности анализа в качестве комплексона была применена иминодиянтарная кислота (ИДЯК), а в качестве металлохромного индикатора – этилтимоловый синий А. Основной особенностью индикаторов класса сульфоталеинов является способность образовывать окрашенные комплексы, прежде всего с медью, а кроме нее, лишь с железом (III) и торием.

Пример. Навеску бронзы 0,2 г растворяют при нагревании в 30–40 мл  $HNO_3$  1:1. Полученный раствор нейтрализуют добавлением 1 М КОН до начала выпадения осадка  $Cu(OH)_2$ , добавляют 1–2 мл концентрированной уксусной кислоты и разбавляют дистиллированной водой до метки в мерной колбе емкостью 100 мл. Аликвоту 10 мл помещают в колбу для титрования, добавляют 5 мл 0,1 М раствора бифталата калия ( $pH = 4$ ), 1–2 капли 10% раствора этилтимолового синего А и титруют 0,05 М раствором ИДЯК до перехода окраски раствора из краснофиолетовой в чисто желтую. Сравнительная характеристика определения меди с примесью посторонних металлов с предлагаемыми индикаторами дана в таблице.

Таблица

| Состав смеси,<br>мкм    | Найдено меди, мкм, титрованием<br>в присутствии индикаторов |                       |
|-------------------------|---|-----------------------|
|                         | Мурексид  | Этилтимоловый синий А |
| 20 Cu<br>20 Zn          | 39,6  | 19,8                  |
| 20 Cu<br>20 Co          | 38,8  | 20,1                  |
| 20 Cu<br>20 Ni          | 39,4  | 19,9                  |
| 20 Cu<br>20 Zn<br>20 Ni | 57,7  | 20,2                  |

В случае применения индикатора мурексида удастся определить лишь сумму металлов, находящихся в растворе, тогда как использование этилтимолового синего А обеспечивает определение индивидуального содержания меди.

*Работа выполнена при поддержке гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (Соглашение № 14.В37.21.0653) и программы «УМНИК».*

### **Литература**

1. Титриметрическое определение меди с помощью комплексонов: Ноу-хау 01–29–2012 / Копич Н. И., Никольский В. М. Заявл. 15.09.12; зарег. 17.11.2012.

## **ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ МОНОСЛОЯ НИТРИДА ВАНАДИЯ(111) НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА МАГНИЯ(111)**

А. В. Куклин, А. А. Кузубов, Н. С. Елисеева

Сибирский федеральный университет  
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Исследования спинзависимого транспорта в твердом теле важны с научной точки зрения и направлены на разработку новых методов активного управления спинами электронов и создание эффективно работающих элементов спинтроники. При поиске материалов для спинтроники существует необходимость создания этих материалов на основе полупроводников, так как только в этом случае возможны одновременное управление спиновым и зарядовым транспортом. В настоящее время наибольший интерес представляют системы типа «металл-полупроводник» из-за возможности появления в них раздельной спиновой проводимости. Подобными свойствами могут обладать соединения переходных металлов.

Одним из них является VN. Известно, что VN обладает металлической проводимостью. Плёнки VN получают, используя в качестве субстрата MgO или Pt. Постоянная решетки MgO на 2 % больше VN, что позволяет вырастить плёнку без существенных дефектов. К тому же, обе кристаллические решетки в направлении (111) представляют ячейку с гексагональной укладкой.

Таким образом, подобрав необходимые условия, можно было бы синтезировать монослой нитрида ванадия на подходящей подложке MgO, который обладал бы свойством разбавленного магнитного проводника. В связи с этим есть необходимость теоретического исследования возможности существования данного

свойства и геометрических особенностей равновесного состояния в структуре  $(111)_{\text{VN}} \parallel (111)_{\text{MgO}}$ .

В рамках DFT-моделирования в работе впервые выполнены расчёты электронной структуры системы монослой  $(111)_{\text{VN}} \parallel (111)_{\text{MgO}}$  (рис. 1). Все расчеты осуществлялись в программном пакете VASP с помощью обменно-корреляционного потенциала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). Было найдено наиболее выгодное расположение нитрида ванадия на поверхности пластинки оксида магния. Показано, что структура тонких плёнок VN стремится принять форму поверхности подложки. Рассчитаны зонная структура и плотность состояний для монослоя  $(111)_{\text{VN}}$ . Распределение плотности состояний при нанесении монослоя  $(111)_{\text{VN}}$  на поверхность  $(111)_{\text{MgO}}$  характеризует данную структуру как разбавленный магнитный полупроводник. Это позволяет считать данный материал перспективным для использования в спинтронике.

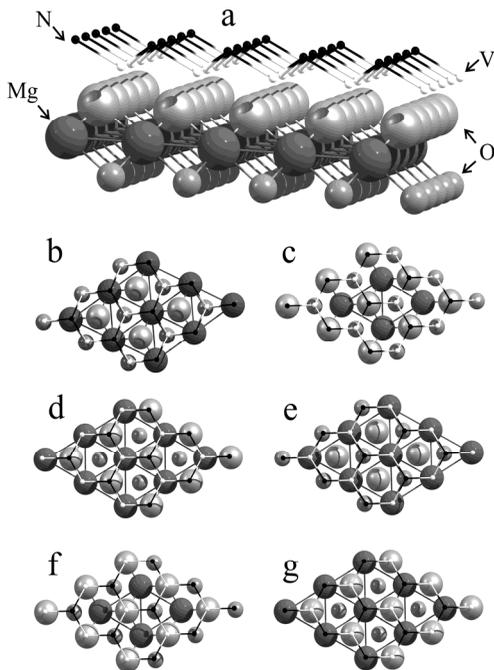


Рис. 1. Расположение монослоя VN относительно подложки MgO с O-завершённой поверхностью: а) общий вид структуры; б) положение  $N_{\text{top}}-V_{\text{fcc}}$ ; в) положение  $N_{\text{top}}-V_{\text{hcp}}$ ; г) положение  $N_{\text{top}}-V_{\text{hcp}}$ ; д) положение  $N_{\text{fcc}}-V_{\text{hcp}}$ ; е) положение  $N_{\text{fcc}}-V_{\text{hcp}}$ ; ж) положение  $V_{\text{top}}-N_{\text{fcc}}$ ; з) положение  $V_{\text{top}}-N_{\text{hcp}}$

*Авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН (Красноярск), Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (Москва), компьютерному центру СФУ, а также НИВЦ МГУ Лаборатории параллельных информационных технологий (система СКИФ МГУ «Чебышев») за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых были проведены все расчеты. Исследования выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Грант РФФИ 12-02-31417 мол\_а\_2012*

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АМФИПОД ОЗЕРА БАЙКАЛ**

О. А. Ладенкова<sup>1</sup>, О. В. Алешкова<sup>1</sup>, Л. Ф. Парадина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Иркутский государственный университет  
Россия, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 126

<sup>2</sup> Лимнологический институт СО РАН  
Россия, 664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

В биомониторинге водоемов, как показал обзор литературных данных, наиболее эффективными индикаторами изменения уровней загрязнения среды являются водные беспозвоночные, способные накапливать загрязняющие вещества из воды или пищи. Так как систематизированные данные о бионакоплении и биодоступности микроэлементов в экосистеме оз. Байкал практически отсутствуют, то в данной работе сделаны первые шаги по решению данной задачи. С этой целью в прибрежной зоне оз. Байкал (залив Лиственничный) на глубине 0,5–1,0 м отобраны бентосные организмы и вода, разработаны методики определения элементного состава амфипод методами ИСП-МС, РСМА.

Исследование разных стадий жизни гидробионтов выполнено на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 с приставкой рентгеновского микроанализа EDAX. Бентосные организмы фиксировали, затем либо высушивали в критической точке, либо заливали эпоксидной смолой и приготавливали тонкие срезы. Полученные препараты наклеивали на углеродную пленку и напыляли золотом. Изображения стадий жизни амфипод в обратно-рассеянных электронах приведены на рис. 1.

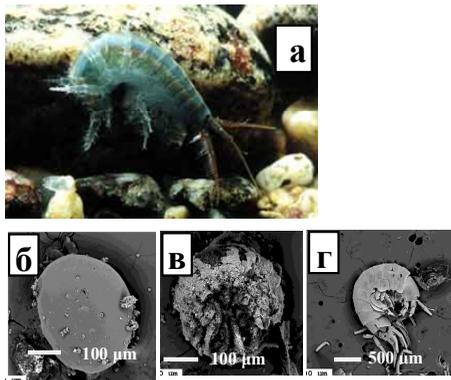


Рис. 1. Стадии жизни амфипод вида

*E. suaneus*. а – взрослое животное, б – яйцо, в – эмбрион, г – ювенис

Содержания элементов определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра (табл. 1). Расчеты выполняли по программе из программного обеспечения Quanta 200. Оценка метрологических характеристик методики РСМА показала, что результаты соответствуют II категории анализов.

Таблица 1

Содержание С, N, O, Ca в тканях *Eulimnogammarus suaneus*,  
масс. % сухого вещества

| Стадия  | n   | C        | N        | O        | Ca       |
|---------|-----|----------|----------|----------|----------|
| Яйцо    | 50  | 48,9±5,5 | 37,2±4,7 | 12,1±3,6 | 0,0      |
| Эмбрион | 100 | 43,5±3,6 | 38,1±4,8 | 13,4±4,9 | 0,7±0,9  |
| Ювенис  | 101 | 33,5±9,2 | 0,0      | 35,2±6,0 | 22,6±8,7 |

Примечания. n – количество точек, в которых проводились измерения.

Накопление и распределение элементов от Li до U в гидробионтах исследовано методом ИСП-МС (рис. 2). Животных выдерживали трое суток в дистиллированной воде при температуре 4 °С. Затем тщательно очищали от оставшихся минеральных частиц и ила, гомогенизировали, доводили до постоянного веса при температуре 105°С. Порошкообразный материал переводили в раствор способом кислотного разложения в открытых системах. Измерения микроэлементов выполняли на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500. Для построения калибровочных графиков использовали многоэлементные растворы (CLMS-1, CLMS-2, CLMS-4, USA). В качестве внутреннего стандарта добавляли In. Правильность полученных результатов прове-

ряли с помощью стандартного образца БОк-2 (ГСО № 9055-2008) и сопоставлением с данными РСА. Относительные среднеквадратичные отклонения вблизи предела обнаружения не превышали 0,25.

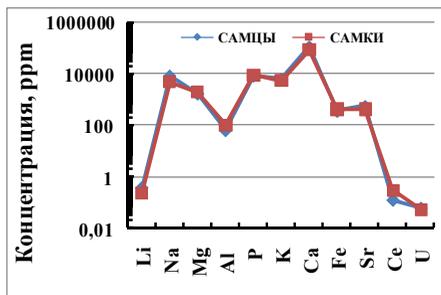


Рис. 2. Зависимость элементного состава от половой принадлежности для вида *E. verrucosus*

В результате проведенных исследований определен элементный состав амфипод вида *E. verrucosus*, *E. cyaneus* оз. Байкал и среды их обитания. Прослежена степень накопления химических элементов в зависимости от вида амфипод, стадии их развития, половой принадлежности.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 10-03-01135.*

## ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСОНОВ

Е. С. Логинова, В. М. Никольский

Тверской государственной университет  
Россия, 170100, Тверь, ул. Желябова, 33

Для определения примесей, содержащихся в сотых и тысячных долях % в продукте, все чаще используют колориметрические методы анализа, основанные на изучении спектров поглощения растворов.

Высокая специфичность, возможность широкого выбора полос поглощения, сравнительная простота и достаточная точность измерений, достигаемые при использовании современной аппаратуры, обеспечивают фотометрическому методу анализа широкое использование в анализе различных веществ.

Фотокolorиметрическое определение никеля с помощью комплексонов относится к области колориметрического анализа никеля, в частности к определению никеля с помощью комплексонов.

В литературе описан способ определения никеля с помощью этилендиаминтетрауксусной кислоты [1], состоящий в проведении колориметрического определения никеля при рН 4,55–6,82 в области поглощения 580–750 нм. Здесь никель можно надежно определить в концентрации от 40 до 5000 мкг/100 мл.

К недостаткам этого способа следует отнести использование ЭДТА, который загрязняет окружающую среду [2].

Нами предложен метод определения никеля с использованием экологически безопасного комплексона этилендиаминдиантарной кислоты (ЭДДЯК) и расширение интервала рН [3].

Он позволяет определять содержание никеля в растворе в диапазоне рН 1,76–7,80.

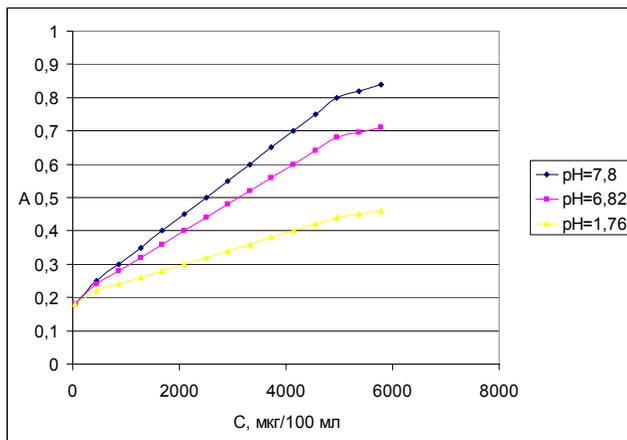


Рис. 1. Калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации никеля в растворах при различных значениях рН

С помощью предложенного метода удается определить содержание никеля как в кислых, так и в нейтральных растворах.

*Работа выполнена при поддержке гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (Соглашение № 14.В37.21.0653).*

## Литература

1. Книпович Ю. Н. Анализ минерального сырья / Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского. – Л. : ГХИ, 1959. – 406 с.
2. Metsaerinne S., Tuhkanen T., Aksela R. // Chemosphere. – 2001. – Vol. 45. – P. 949–955.
3. Фотоколориметрическое определение никеля с помощью комплексонов: Ноу-хау 01–28–2012 / Е. С. Логинова, В. М. Никольский. Заявл. 15.09.12; зарег. 17.11.2012.

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЕРЫ В МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ

К. О. Маркова

Иркутский государственный университет  
Россия, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

В настоящее время получен бальнеологически активный препарат [1; 2] из известной в Иркутской области минеральной воды «Нукутская» (аналог Мацесты). Проводимые нами исследования направлены на анализ состава препарата и разработку путей развития технологии получения новых лекарственных средств из различных типов минеральных вод. Полученный препарат в отличие от обычных, бальнеологических препаратов характеризуется отсутствием соляной матрицы. Используемая методика приготовления препарата позволяет стабилизировать исходные органические компоненты и повысить срок хранения.

В настоящей работе приведены результаты анализа биоорганического комплекса исходного рассола и состава препарата выделенного в виде спиртового экстракта воды методом твердофазной экстракции, жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Эта минеральная вода является высокоминерализованной сероводородной хлоридно-натриевого состава, с минерализацией до  $55 \text{ г/дм}^3$  и концентрацией растворённого сероводорода до  $450 \text{ мг/дм}^3$ .

Для пробоподготовки нами применена процедура экстракции, основанная на разделении с использованием сорбционных процессов, известная как твердофазная экстракция [3].

Анализ состава полученных препаратов методом хромато-масс-спектрометрии в течение двух лет показал следующие закономерности: в полученных препаратах наблюдаются пики соот-

ветствующие  $S_6$ ,  $S_7$ ,  $S_8$ . Содержание серы  $S_8$  в пробах составляло: 13,1–14,5;  $S_6$ : 0,43–0,56;  $S_7$ : 0,25–0,31  $\pm$ 0,02 мг/дм<sup>3</sup>. Кроме того, в пробах присутствовали серосодержащие краун – эфиры и полисульфиды: диэтилдисульфид, диэтилтрисульфид, 3,5-диметил-1,2,4-третиолан в количестве 0,10–0,15  $\pm$ 0,01 мг/дм<sup>3</sup>. Полисульфиды являются активными антиоксидантами и хорошо известны в природе. Бехтерев с сотр. [4] также предположили наличие в экстрактах Мацестинских минеральных водах тиольных, сульфидных и тионовых фрагментов, что совпадает с нашими данными. Однако авторы не определили в масс-спектрах элементную серу. Это объясняется уширением пиков, соответствующих сере, на хроматограммах.

Методами твердофазной экстракции, жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии показано, что элементарная сера является продуктом распада полисульфидов с различным содержанием атомов серы. Методом ВЭЖХ определено содержание серы в исходной минеральной воде и препарате полученным из нее.

### Литература

1. Пат. 2112519 Российская Федерация. Способ извлечения бальнеологически активных компонентов для получения лекарственных средств / Шпейзер Г. М., Минеева Л. А.
2. Пат. 2357740 Российская Федерация. Способ получения средства, обладающего ранозаживляющей активностью / Шпейзер Г. М., Хуторянский В. А., Родионова В. А., Минеева Л. А., Смирнов А. И., Глебец В. И., Малышкина Н. А., Юшков Г. Г., Игуменыцева В. В., Щукина О. Г., Бенеманский В. В., Буц М. М.
3. Другов Ю. С. Пробоподготовка в экологическом анализе : практ. рук. / Ю. С. Другов, А. А. Родин, В. В. Кашмет. – М. : Лаб-пресс, 2005. – 755 с.
4. Бехтерев В. Н., Георгиади-Авдиенко К. А., Ходасевич Л. С. // Вопр. курорт. – 2008. – № 1. – С. 32–34.

# КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69\pm\delta}$

З. А. Михайловская<sup>1</sup>, С. А. Петрова<sup>2</sup>, В. М. Жуковский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина  
Россия, 620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51

<sup>2</sup> Институт металлургии УрО РАН  
Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

Работа посвящена исследованию возможности получения, установлению специфики структуры и электропроводящих характеристик замещенных молибдатов висмута, содержащих в структуре уникальные для твердых оксидов колонки  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$ . Такие молибдаты висмута  $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69\pm\delta}$  ( $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ) и твердые растворы на их основе, содержащие также тетраэдры  $\text{MoO}_4$  и изолированные ионы  $\text{Bi}$  обладают кислородно-ионной проводимостью. Общую формулу указанных твердых растворов можно выразить как:  $\text{Bi}_{13-y}\text{Me}_y\text{Mo}_{5-x}\text{Me}'_x\text{O}_{34-\delta}$ , где  $\text{Me}, \text{Me}'$  – 2–5-зарядные металлы. В данной работе в качестве замещающих металлов  $\text{Me}'$  были выбраны металлы IIА подгруппы ( $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) и металлы триады железа ( $\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ).

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии, фазовый состав контролировался посредством РФА (рис. 1). Для избранных образцов было произведен анализ структуры методом Ритвельда.

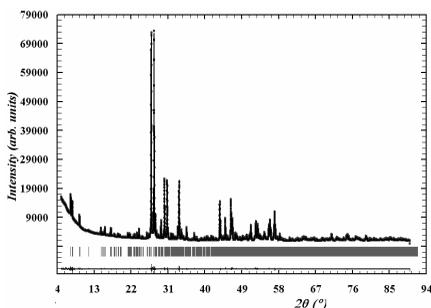


Рис. 1. Рентгенограмма образца  $\text{Bi}_{12,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mo}_5\text{O}_{34-\delta}$ . Монокл. симм., пр. гр.  $P12/C$ ,  $a = 11,725\text{Å}$ ,  $b = 5,791\text{Å}$ ,  $c = 24,699\text{Å}$ ,  $\beta = 102,079^\circ$ ,  $V = 1639,827\text{Å}^3$

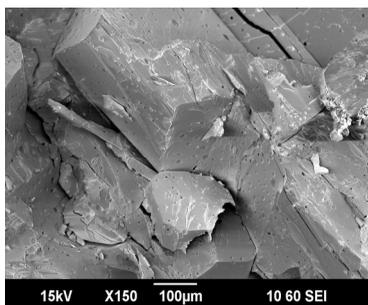


Рис. 2. Изображение скола образца  $\text{Bi}_{12,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mo}_5\text{O}_{34-\delta}$  (СЭМ)

Установлены границы областей гомогенности твердых растворов замещения. С использованием методов лазерного рассеяния, СЭМ, АЭС показано, что геометрические размеры частиц порошков лежат в пределах 1–10 мкм, и имеется однозначное соответствие фазового и элементного состава твердых растворов формульному соотношению. Процессы спекания керамики были исследованы методами дилатометрии, СЭМ и денситометрии. Экспериментально определенная плотность порошкообразных образцов соответствует рентгенографической. Посредством СЭМ наблюдается рост и существенное увеличение размеров зерен в ходе спекания порошков в брикеты (рис. 2). Установлена низкая пористость спеченных брикетов, плотность керамики составляет не менее 98 %.

Методами ДСК и ТГА обнаружено, что большинство образцов керамики термически устойчивы, не испытывают фазовых переходов при варьировании температуры. В случае же допирования железом и кобальтом методом высокотемпературного РФА выявлено обратимое выделение посторонней фазы в районе 690 °С и её обратимое исчезновение в районе 730 °С, а также аномальные изменения параметров решетки с температурой.

Электропроводность твердых растворов изучена методом импедансной спектроскопии. Замещенные молибдаты проявляют существенное увеличение электропроводности по сравнению с матрицей. Максимум электропроводности среди составов приходится на кобальт замещенный образец с  $x = 0,2$  и молибдат, замещенный кальцием ( $x = 0,4$ ). Для данных соединений величина электропроводности  $-\lg(\sigma)$  при 350 °С и 700 °С равна примерно 3,9 и 2,3, соответственно (что соответствует величинам в 5,0 и 2,9 для матричной фазы). Энергия активации – 0,55–0,6 эВ. Температурная зависимость проводимости в аррениусовских координатах имеет линейный вид.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 12-03-00464, 12-03-31119, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы»: соглашение № 14.132.21.1455.*

# ВЛИЯНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФОСФАТА ОЛОВА (IV)

К. А. Назарова, Л. С. Федорова, Л. М. Димова

Иркутский государственный университет  
Россия, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Неорганические иониты заслуживают внимания ученых ввиду их высокой избирательной способности, устойчивости к повышенным температурам и ионизирующему излучению, способности к регенерации и других свойств, которые можно изменять, вводя различные модификаторы.

Целью данной работы явилось изучение влияния анилина и дифенилгуанидина на сорбционные свойства фосфата олова (IV). Для достижения поставленной цели были синтезированы образцы модифицированного и немодифицированного фосфата олова (IV) и изучены их ионообменные и физико-химические свойства. Синтез осуществляли методами прямого и высокотемпературного осаждения. Модификатор вводился в момент синтеза. В качестве модификаторов использовали анилин и дифенилгуанидин.

Полученные образцы исследованы следующими физико-химическими методами: рентгеноструктурным, термогравиметрическим, ИК-спектроскопией.

Рентгеноструктурный метод анализа показал, что образцы, полученные прямым осаждением, являются рентгеноаморфными, а высокотемпературным – кислыми кристаллическими фосфатами состава  $\text{SnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , межплоскостные расстояния и относительные интенсивности соответствуют литературным данным, относящиеся к моноклинной сингонии с параметрами решетки:  $a = 8,20 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,02 \text{ \AA}$ ;  $c = 16,74 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 110,20^\circ$ . По результатам термогравиметрии можно сказать, что при  $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$  уходит адсорбционная и кристаллизационная вода, при  $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$  теряется конституционная вода, свыше  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  – идет перестроение структуры фосфата олова. ИК-спектроскопия показывает существенное изменение структуры сорбентов при модификации.

Определены оптимальные условия сорбции: pH = 3, соотношение твердой фазы к жидкой фазе, равное 1:100 и время сорбции 6 ч.

Выявлены ряды селективности исследуемых образцов по отношению к щелочным и переходным металлам соответственно:  $\text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ ;  $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ ,

которые одинаковы для образцов, модифицированных как анилином так и дифенилгуанидином. Установлено, что при переходе от немодифицированного сорбента к модифицированному коэффициент распределения ионов металла увеличивается.

Кислотно-основные свойства фосфатов металлов являются основными параметрами для их применения в качестве ионообменника. Для установления количества и типа функциональных групп, входящих в состав полученных сорбентов, а также рабочей области рН процесса сорбции использован метод потенциометрического титрования в системе  $H^+/Na^+$  способом отдельных навесок. Значения рК для модифицированных анилином образцов колеблются от 4,0 до 7,3, дифенилгуанидином – от 3,0 до 6,9. Можно сделать вывод, что исследуемые образцы являются слабокислотными катионитами.

На синтезированных сорбентах исследован процесс десорбции. Установлено, что образцы способны к регенерации и выдерживают более 3 циклов «сорбция – десорбция». Промывку между циклами осуществляли 1М азотной кислотой. Средний процент десорбции составил 81 %.

Полученные образцы могут быть использованы для повышения очистки веществ, при разделении или концентрировании близких по свойствам элементов.

## **СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДЫ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЖЕЛЕЗА ОБЩЕГО КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

К. А. Наумавичюте, И. Б. Богатова

Волжский университет им. В. Н. Татищева  
Россия, 445020, Тольятти, ул. Ленинградская, 16

Осуществление контроля состояния и загрязнения объектов окружающей среды является первостепенной задачей, стоящей перед аналитическими службами промышленных предприятий и экоаналитическими лабораториями.

Одним из важнейших показателей качества как питьевых, так и природных вод, контролируемого лабораториями, является содержание ионов железа ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). В поверхностных водах содержится от 0,1 до 1 мг/л ферросоединений [1]. Содержание же-

леза в поверхностных водах указывает на их загрязнение сточными водами металлургических, металлообрабатывающих, лакокрасочных и текстильных предприятий. Повышенное содержание железа в питьевой воде может свидетельствовать о коррозии чугунных или стальных водопроводных труб, об использовании на муниципальных станциях водоочистки железосодержащих коагулянтов.

Согласно санитарно-эпидемиологическим правилам и нормативам СанПин 2.1.1074-01 [2], предельно-допустимая концентрация «железа общего» в питьевой воде не должна превышать 0,3 мг/л. Содержание железа в воде больше 1 мг/л значительно ухудшает ее органолептические свойства, придает ей неприятно вяжущий вкус, делает воду малопривлекательной для использования, вызывает у человека аллергические реакции.

Целью настоящей работы является исследование питьевой и талой снеговой воды на определение массовых концентраций железа общего в разных микрорайонах города Тольятти.

Определение содержания железа в воде устанавливали согласно ПНД Ф 14.1:2.50-96 [3]. В основу этого метода положены реакции железа(III) с сульфосалициловой кислотой [4].

В соответствии с ПНД Ф 14.1:2.50-96 построен градуировочный график. Оптическую плотность растворов измеряли на фотокориметре КФК-2 при длинах волн 400–440 нм. Использовали стеклянные кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм. Анализ проб питьевой и талой снеговой воды из разных микрорайонов города Тольятти проводили в соответствии с методикой выполнения измерений [3]. Результаты анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание железа общего в пробах воды

| Микрорайон    | Наименование пробы | Содержание железа общего, мг/л |
|---------------|--------------------|--------------------------------|
| Комсомольский | Вода питьевая      | 0,16                           |
|               | Вода талая         | 0,71                           |
| Автозаводской | Вода питьевая      | 0,66                           |
|               | Вода талая         | 0,73                           |
| Центральный   | Вода питьевая      | 0,68                           |
|               | Вода талая         | 0,70                           |

По полученным данным установлено, что содержание железа общего в питьевой воде в Комсомольском микрорайоне соответствует уровню предельно допустимых концентраций, установленных в России. В Автозаводском и Центральном микрорайонах наблюдается превышение нормативных значений ПДК федерального уровня и соответствие согласованным нормам регионального уровня. Талая снеговая вода имеет практически одинаковое содержание железа общего во всех микрорайонах Тольятти.

### **Литература**

1. Возная Н. Ф. Химия воды и микробиология / Н. Ф. Возная. – М. : Высш. шк., 1979. – 340 с.
2. СанПин 2.1.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – М. : Минздрав России, 2002. – 104 с.
3. ПНД Ф 14.1:2.50-96 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природной и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. – М., 2004. – 15 с.
4. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе / К. Бургер. – М. : Мир, 1975. – С. 237–255.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЕРОДИСТЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПОРОДАХ МЕТОДОМ ИСП МС**

**А. С. Подпругин**

Национальный исследовательский  
Томский государственный университет  
Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 36

Изучение закономерностей распределения элементов-примесей является неотъемлемой частью геолого-геохимических исследований. Одними из наиболее интересных элементов-примесей являются редкоземельные элементы (РЗЭ), так как их спектры являются чувствительными индикаторами геохимических процессов. Предпочтение в анализе пород на содержание редкоземельных элементов в настоящее время отдается методу масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС), поскольку он позволяет с высокой чувствительностью (уровень ppt и ppq) определять все 14 РЗЭ одновременно. Наряду с очевидными преимуществами метод ИСП-МС имеет некоторые ограничения [1].

Одной из основных проблем определения микропримесей в геологических объектах методом ИСП-МС является матричное влияние основных компонентов, которое сводится к искажению аналитического сигнала микроэлементов и снижению чувствительности их определения. Величина этого эффекта зависит не только от содержания матрицы, но и от природы матричных элементов. Это означает, что для получения достоверных результатов анализа необходимо либо оценивать и учитывать влияние матрицы на изменение чувствительности масс-спектрометра к определяемым элементам, либо отделять матричные элементы [2].

К основным породообразующим элементам сланцев относятся кремний, железо и алюминий. Влияние кремния обычно минимизируется в процессе пробоподготовки обработкой фтороводородной кислотой, в результате которой он отгоняется в виде газообразного тетрафторида. В случае железа и алюминия было предложено ионообменное отделение с применением селективных реагентов.

Соединения Fe(III) и РЗЭ характеризуются близкими химическими свойствами, поэтому для удаления из раствора Fe(III) и Al(III) использовали метод селективного ионообменного поглощения с применением комплексообразующего реагента – тайрона (L) (моногидрат динатриевой соли 4,5-дигидроксибензол-1,3-дисульфокислоты), изменяющего состояние разделяемых ионов в растворе. Методом ЯМР-релаксации установлено, что при pH = 2–3 ионы Fe(III) образуют с тироном монолигандные анионные комплексы, а ионы РЗЭ находятся в растворе в виде аквагидратированных катионов. В качестве сорбента использовали сильноосновной анионообменник АВ-17-8, Cl<sup>-</sup>-ф. Оптимальными условиями отделения ионов Fe(III) и Al(III) в виде тиронатных комплексов от РЗЭ являются: соотношение M:L=1:3, скорость потока = 0,15 мл/мин., pH=2. В данных условиях проведено отделение ионов железа(III) и Al(III) от РЗЭ (Pr, Sm, Nd, Eu, Yb, Gd, La) из модельного раствора. Полученные результаты свидетельствуют об уменьшении концентрации Fe(III) и Al(III) почти на порядок, т.е. снижении матричного эффекта и повышении чувствительности определения РЗЭ методом ИСП-МС. Для количественной оценки содержания РЗЭ введены поправочные коэффициенты (K = 1,11–1,16), учитывающие степень их сорбции. Методика отделения Fe(III) и Al(III) в форме тиронатных комплексов от РЗЭ на анионообменнике АВ-17-8, Cl<sup>-</sup>-ф. протестированы на стандартных

образцах. В работе использовались стандартные образцы состава сланца черного (СЛг-1, СЧС-1), метаморфического сланца (ССЛ-1) Института геохимии им. А. П. Виноградова (г. Иркутск), международных стандартных образцы состава сланца SCo-1 (США), зеленого сланца SGR-1b (США), угля CLB-1 (США) Методом математической статистики проведена оценка правильности разработанной методики.

### Литература

1. Пупышев А. А. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов / А. А. Пупышев. – Екатеринбург : УрО РАН, 2006. – 340 с.
2. Большов М. А., Карандашев В. К., Цизин Г. И., Золотов Ю. А. // Журн. аналит. химии. – 2011. – Т. 66, № 4. – С. 564–581.

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРЕДЫСТОРИИ НА ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $Pb_{1-p}La_p[Zr_{0,9}Mg_{(0,1+p)/3}Nb_{(0,2-p)/3}]O_3$

И. О. Рюш, Э. А. Бикяшев, Т. Г. Лупейко

Южный федеральный университет  
Россия, 344000, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7

Повышенный интерес продолжают вызывать твердые растворы системы на основе цирконата свинца, легированные донорными примесями ионов  $Nb^{5+}$  или  $La^{3+}$  для повышения электрической прочности керамики [1; 2]. Одной из основных теоретических проблем, связанных с этими материалами, является проблема изучения влияния различных параметров (состав, температура, давление, электрическое поле) на термодинамическую стабильность сегнетоэлектрического (СЭ) и антисегнетоэлектрического (АСЭ) состояний. В работе изучается влияние концентрации ионов лантана на температурные и полевые переходы в керамических твердых растворах  $Pb_{1-x}La_x[Zr_{0,7}Sn_{0,2}Ti_{0,1}]_{1,x/4}O_3$ , где  $0 < x < 0,03$ .

Синтез твердых растворов выполняли по твердофазной технологии из индивидуальных оксидов ( $PbO$ ,  $ZrO_2$ ) и предварительно полученных  $La_2Zr_2O_7$ ,  $MgNb_2O_6$  и  $Mg_4Nb_2O_9$ . Керамику получали методом горячего прессования. Режимы синтеза и спекания были аналогичны тем, что описаны в [3]. Полноту синтеза и структурные особенности твердых растворов контролировали с

помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA. Температурные фазовые переходы регистрировались одновременно с измерением диэлектрической проницаемости (измеритель иммитанса E7-20) и линейных размеров образцов (индуктивный датчик «Микрон 02»).

Условия формирования выявленных фаз установлены в процессе изучения температурных зависимостей относительной деформации ( $\Delta l / l_0$ ) и диэлектрической проницаемости ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) керамических образцов, для некоторых образцов 1:p = 0,0; 2:p = 0,005; 3:p = 0,01; 4:p = 0,0175; 5:p = 0,02; 6:p = 0,03 на рисунке представлены данные зависимости полученные в процессе охлаждения. Диэлектрические максимумы подтверждают, что охлаждение через точку Кюри приводит к возникновению поляризации. В твердых растворах с малым содержанием  $\text{La}^{3+}$  этот переход остается единственным вплоть до  $\sim 0$  °С. Достаточно большие значения диэлектрической проницаемости в максимуме, а также то, что низкотемпературная фаза формируется с увеличением объема, косвенно свидетельствует о том, что стабилизирующаяся ниже  $T_C$  фаза является СЭ-й. В этом случае скачек относительной деформации имеет электрострикционное происхождение ( $u_S = Q \cdot P_S^2$ ).

Доменная СЭ-я структура предполагает однородную поляризацию больших объемов кристалла, зерна керамики. Однородность по величине и направлению вектора спонтанной поляризации может уменьшаться или в связи с накоплением точечных дефектов в объеме домена, или по причине уменьшения размера кристаллитов. В данной работе, по нашему мнению, проявились оба перечисленных фактора. Так, например, введение 0,5 ат. %  $\text{La}^{3+}$  не меняет характер перехода в точке Кюри и природу низкотемпературного (СЭ-го) состояния. В то же время уменьшение степени размытия диэлектрического пика, рост значения диэлектрической проницаемости в максимуме, а также некоторое увеличение скачка относительной деформации говорят о более совершенной доменной структуре формирующейся СЭ-й фазы (рис.)

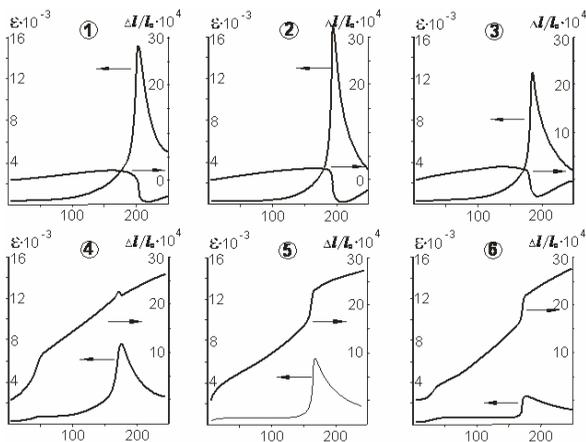


Рис.

### Литература

1. Zhou L., Zimmermann A., Zeng Y.-P., Aldinger F. // J. Amer. Cer. Soc. – 2004. – Vol. 87, N 8. – P. 1591–1593.
2. Li L., Chen X. M., Liu X. Q. // Mater. Res. Bull. – 2005. – Vol. 40. – P. 1194–1201.
3. Бияшев Э. А., Решетникова Е. А., Лисневская И. В., Лупейко Т. Г. // Неорг. матер. – 2008. – Т. 44, № 6. – С. 1–8.

## ПРИРОДА ТОКОВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ДИБРОМИДА БИС-(2,6-ДИИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)ДИАЗОБУТАДИЕН-1,4 НИКЕЛЯ

Е. Ф. Сагитова, С. К. Петровский, Н. С. Гуринович, Д. А. Матвеев

Иркутский государственный университет  
Россия, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Комплексные соединения никеля с различными органическими и элементоорганическими лигандами являются активными катализаторами в процессах олиго- и полимеризации [1,2]. В качестве объекта исследования был выбран дибромид бис-(2,6-диизопропилфенил)дiazобутадиен-1,4 никеля, являющийся прекурсором каталитически активных частиц.

Электрохимические измерения проводили на стеклоуглеродном электроде и ртутном каплюющем в среде ацетонитрила на фоне 0,05 М раствора  $(C_4H_9)_4NBr$ . Электродом сравнения служила

система Ag / AgCl / 0,01 М AgNO<sub>3</sub> в CH<sub>3</sub>CN. Все измерения проводили в термостатируемой ячейке (22 °С) в атмосфере аргона.

Электрохимическому восстановлению подвергается как бис-(2,6-диизопропилфенил)диазобутадиен-1,4 (лиганд – L), так и дибромидный комплекс никеля с этим лигандом в диапазоне потенциалов от 0 до -2500 мВ на ртутном электроде и стеклоуглеродном электроде в обоих направлениях развёртки. При этом на катодной ветви циклической вольтамперограммы (стеклоуглеродный электрод) наблюдается пик со значением потенциала в максимуме E<sub>p</sub> = -2095 мВ, а на полярограмме переменного тока (ртутный электрод) при потенциале максимума E<sub>p</sub> = -1960 мВ связанный с одноэлектронным (относительно стандарта – бензофенона) электрохимическим восстановлением исследуемого лиганда с образованием анион-радикала:



Возникающий ток восстановления имеет диффузионную природу. Об этом свидетельствует прямолинейная зависимость  $I = f(V^{1/2})$  в диапазоне скоростей от 20 до 100 мВ/с из данных циклической вольтамперометрии и относительно невысокое значение энергии активации (E<sub>a</sub> = 5,31 кДж), рассчитанное из прямолинейной зависимости  $\lg I = f(1/T)$  в диапазоне температур от 20 до 60 °С. Прямолинейная зависимость силы предельного тока электровосстановления на полярограмме переменного тока от корня квадратного из высоты столба ртути над капилляром (I<sub>d</sub> = f(H<sup>1/2</sup>)) также указывает на диффузионную природу тока.

При исследовании комплекса дибромид бис-(2,6-диизопропилфенил)диазобутадиен-1,4 никеля на циклической вольтамперной кривой наблюдаются четыре пика на каждой из ветвей. Восстановление исследуемого комплексного соединения протекает с потреблением по одному электрону на каждой стадии, включая восстановление самого лиганда:

|  |   |
|--|---|
| E <sub>p</sub> <sup>k</sup> = -758 мВ<br>E <sub>p</sub> <sup>a</sup> = -600 мВ   | LNiBr <sub>2</sub> + 1e ↔ LNi <sup>+</sup> Br + Br <sup>-</sup> |
| E <sub>p</sub> <sup>k</sup> = -1510 мВ<br>E <sub>p</sub> <sup>a</sup> = -1299 мВ | LNi <sup>+</sup> Br + 1e ↔ LNi <sup>0</sup> + Br <sup>-</sup>   |
| E <sub>p</sub> <sup>k</sup> = -1845 мВ<br>E <sub>p</sub> <sup>a</sup> = -1670 мВ | LNi <sup>0</sup> + 1e ↔ (LNi <sup>0</sup> ) <sup>-</sup>        |
| E <sub>p</sub> <sup>k</sup> = -2000 мВ<br>E <sub>p</sub> <sup>a</sup> = -1893 мВ |   |

Первые два пика ( $K_1$  и  $K_2$ ) восстановления на циклической вольтамперной кривой имеют диффузионную природу. Зависимости  $I_p = f(V^{1/2})$  носят прямолинейный характер. Третий и четвертый пики ( $K_3$  и  $K_4$ ) соответствуют процессу восстановления лиганда в комплексе и свободного лиганда, соответственно. Об этом свидетельствует увеличение отношения величин токов пиков  $K_4/K_3$  с уменьшением скорости развертки потенциала. Так при скоростях развёртки потенциала 30 и 50 мВ/с отношения величин токов пиков  $K_4/K_3$  составляет 0,5 и 0,3, соответственно. Суммарное число электронов, затраченных в этих процессах, равно 1. Таким образом, данные токи носят кинетический характер.

*Работа выполнялась при финансовой поддержке двух грантов: РФФИ № 12-03-31379 от 12.09.2012 года и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (Соглашение № 14.В37.21.0802 от 31 августа 2012 г.).*

### Литература

1. Wilke G. // Angew. Chem. – 1988. – Vol. 100. – P. 189–211.
2. Vogt D., Cornils B., Herrmann W. A. // Organometallic Chemistry, Wiley – VCH. – Weinheim, 1998. – P. 541–547.

## **ВЛИЯНИЕ АНТИОКСИДАНТА НА ВЫХОД АНАЛИТОВ И ОСОБЕННОСТИ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ТКАНЕЙ ЛИСТЬЕВ И СЕМЯН МЕГАДЕНИЙ БАРДУНОВА (MEGADENIA BARDUNOVII M/POP.)**

Н. В. Семёнова, Н. А. Соколова, Л. В. Дударева

Иркутский государственный университет  
Россия, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Известно, что липиды клеточных мембран играют ключевую роль в процессах адаптации и формировании устойчивости растений к неблагоприятным факторам внешней среды. Состав и содержание ЖК в тканях может служить индикатором стрессового состояния.

Избыточная активация процессов цепного свободнорадикального окисления липидов может привести к накоплению в тканях таких продуктов, как липоперекиси, радикалы жирных кислот, кетоны, альдегиды, кетокислоты, что, в свою очередь, может привести к повреждению и увеличению проницаемости

клеточных мембран, окислительной модификации структурных белков, ферментов, биологически активных веществ.

Целью данной работы явилось изучение жирнокислотного состава тканей листьев и семян вида семейства крестоцветных, влияние действия антиоксиданта на выход жирных кислот в пробе и проверка методики на потери при пробоподготовке. Объектами исследования послужили такие культуры как: Мегадения, Арабидопсис, Рапс, Телунгиелла, Кресс-салат. Из экстрактов липидов этих культур были получены метиловые эфиры жирных кислот, которые далее анализировали методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором Agilent Technology GH-MS (5973/GC 6890N).

Главное отличие ЖК-состава семян Мегадении от ЖК семян других исследуемых видов семейства крестоцветных – высокое весовое содержание эйкозановой C20:1(n-9) кислоты – свыше 40 % от суммы кислот. Такое содержание эйкозановой кислоты может быть использовано в качестве хемотаксономического признака.

Антиоксидантные свойства ионола сопряжены с его способностью связывать активные формы и соединения кислорода с образованием стабильного феноксильного радикала, не принимающего участия в цепи окислительных превращений и прерывающего цепи окисления в субстрате. Сравнительный анализ экстракции липидов из тканей листьев Мегадении показал, что выход ЖК при использовании антиоксиданта (ионола) повышается на  $5,0 \pm 0,1$  %.

При определении выхода целевых аналитов на заключительном этапе, при пробоподготовке был использован метод внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали нонадекановую кислоту C19:0, которую не синтезируют растения. Выход липидов по использованной методике составил  $96 \pm 3$  %.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БРОМИДА БАРИЯ С ЭЛЕМЕНТНЫМ ФТОРОМ

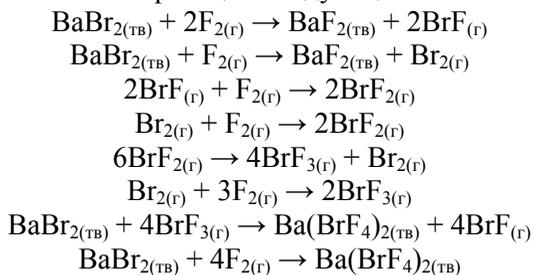
В. И. Соболев

ФГБОУ ВПО НИ ТПУ  
Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 30

Одним из наиболее широко применяющихся методов вскрытия руд технологических материалов в атомной промышленности является окислительное фторирование. Особое место среди окислительных фторирующих агентов занимает фторид брома (III) как один из наиболее удобных в применении, что объясняется его меньшей активностью, а также тем, что при нормальных условиях  $\text{BrF}_3$  находится в виде жидкости. Этим объясняется, например, его применение в урановой промышленности, где он используется для фторирования как урана, так и сопутствующих ему редкоземельных элементов [1]. С этой точки зрения перспективным является использование комплексных соединений трифторида брома и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов – тетрафтороброматов, поскольку они являются твердофазными аналогами  $\text{BrF}_3$  и проявляют более мягкие фторирующие свойства [1]. В частности тетрафторобромат бария применяется для вскрытия руд тугоплавких и благородных металлов, в создании высокоточной оптики.

Целью данной работы являлось изучение процесса газофазного синтеза тетрафторобромата бария из бромида бария в потоке газообразного фтора как более экономичного и безопасного по сравнению с использованием жидкого  $\text{BrF}_3$  способа получения.

Вероятный механизм реакции следующий:



Синтез проводился в вертикальном реакторе, контроль и обработка результатов проводились при помощи программного комплекса «LabView&MAX».

Цифровая фотография полученного продукта представлена на рис. 1.



Рис. 1. Фотография полученного тетрафторобромата бария

Как видно из приведенных кривых наблюдается образование продукта с массой, близкой к теоретически рассчитанной.

Продукты газофазного синтеза подвергались рентгенофазовому анализу, результаты которого в виде графика представлены.

В результате данного анализа в продуктах было выявлено значительное присутствие тетрафторобромата бария и в меньшей степени фторида бария.

Проведенные исследования дают объективное предположение о возможности получения тетрафторобромата бария в процессе газофазного синтеза из бромидов бария.

### **Литература**

1. Митькин В. Н., Шавинский Б. М., Камелин А. И. // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 3. – С. 286–288.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖИДКОГО $\text{BrF}_3$ И ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

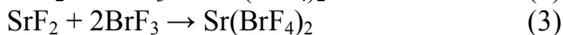
В. И. Соболев

ФГБОУ ВПО НИ ТПУ  
Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 30

Одним из наиболее широко применяющихся методов вскрытия руд технологических материалов в атомной промышленности является окислительное фторирование. Особое место среди окислительных фторирующих агентов занимает фторид брома (III) как один из наиболее удобных в применении, что объясняется его меньшей активностью, а также тем, что при нормальных условиях  $\text{BrF}_3$  находится в виде жидкости. Этим объясняется, например, его применение в урановой промышленности, где он используется для фторирования как урана, так и сопутствующих ему редкоземельных элементов [1].

Целью данной работы являлось апробирование жидкофазного метода синтеза тетрафтороброматов щелочноземельных металлов, с применением жидкого  $\text{BrF}_3$ . По аналогии с комплексными соединениями щелочных металлов, изучались тетрафтороброматы магния  $\text{Mg}(\text{BrF}_4)_2$ , кальция  $\text{Ca}(\text{BrF}_4)_2$ , стронция  $\text{Sr}(\text{BrF}_4)_2$  и бария  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ . Также была проведена аналитическая диагностика продуктов реакций синтеза.

Для синтеза вышеперечисленных соединений использовался жидкофазный метод синтеза, с применением жидкого трифторида брома и порошков фторидов металлов. Реакции синтеза показаны ниже:



Методика проведения эксперимента состояла в следующем: навеска фторида металла прокаливалась в печи при  $150^\circ\text{C}$  для удаления остаточной влаги в течение 30 мин, затем высыпалась в пробирку и заливалась инертной жидкостью для предотвращения выбросов вещества при дальнейшем добавлении трифторида брома. Все полученные соединения, с целью первичного визуального анализа, были рассмотрены на цифровом микроскопе, результаты исследования представлены на рисунке. В рамках

проведенного исследования был проведен также термогравиметрический анализ, а также исследование продуктов реакции с применением рентгенофазового анализа.

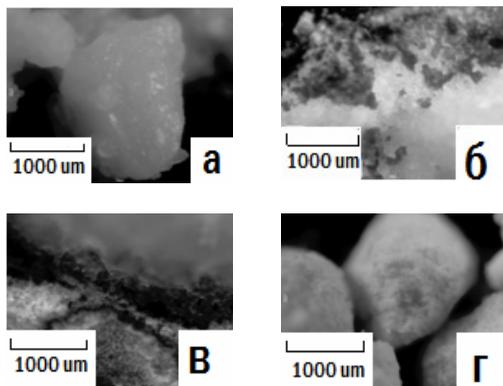


Рис. Микрофотографии образцов: *a* –  $\text{Mg}(\text{BrF}_4)_2$ ; *б* –  $\text{Ca}(\text{BrF}_4)_2$ ; *в* –  $\text{Sr}(\text{BrF}_4)_2$ ; *г* –  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

В ходе проведенных экспериментов было замечено, что реакции (1) и (4) протекают с бурным выделением тепла, сопровождающимся кипением реакционной массы, остальные же реакции проходят без каких-либо выраженных эффектов. Так же интересно отметить реакцию (4), в ходе которой почти мгновенно образуются крупные кристаллы  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ , чего не наблюдается в ходе остальных реакций. Образование крупных агломератов видно из микрофотографии на рисунке. Образцы, полученные по реакциям (1) и (3), проявляют гораздо более слабую склонность в агрегато-образованию, присутствует третья фаза непрореагировавшего  $\text{BrF}_3$ . Образование первых агломератов проявляется на 7-е сутки контакта  $\text{MgF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  с  $\text{BrF}_3$ . Образец, полученный по реакции (2), в течение семи суток не проявил склонности к образованию агломератов, отмечено присутствие фазы непрореагировавшего трифторида брома. Таким образом, можно предположить, что наиболее полно протекает реакция с участием фторида бария, тогда как остальные процессы протекают гораздо более медленно.

### Литература

1. Митькин В. Н., Шавинский Б. М., Камелин А. И. // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 3. – С. 286–288.

# РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА СВАРОЧНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

Т. В. Степанова, Е. Н. Коржова

Иркутский государственный университет  
Россия, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Перспективным методом определения тяжелых металлов в твердой составляющей сварочных аэрозолей (ТССА), собранной на фильтр, является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Редкое его применение обусловлено отсутствием стандартных образцов состава сварочных аэрозолей, что вызывает сложности при определении градуировочной функции и контроле правильности результатов их анализа.

Разработана технология изготовления синтетических плечных образцов, моделирующих реальные пробы ТССА, собранные на фильтр. «Носителем» аналитов являлся порошковый материал, содержащий компоненты, наиболее часто контролируемые в пробах сварочных аэрозолей. Показано, что при размере частиц менее 5 мкм в качестве «носителя» можно использовать химические реактивы, тип соединения элемента не влияет на интенсивность флуоресценции. Стабильность изготовления синтетических образцов характеризуется коэффициентом вариации, равным 2–5 % в зависимости от элемента.

Созданные образцы использованы для выбора оптимальной градуировочной функции и оценки точности результатов анализа. Показано, что при использовании способа прямого внешнего стандарта погрешность результатов РФА характеризуется коэффициентом вариации ( $V_0$ ), изменяющимся от 2 до 15 % в зависимости от элемента и вариации массы ( $m$ ) нагруженного фильтра. Для учета наблюдаемых эффектов предложено уравнение множественной линейной регрессии с введением поправки на массу образца и установлено, что его применение снижает величину  $V_0$  до 2–7 %.

С учетом данных рекомендаций разработана и метрологически исследована методика РФА сварочных аэрозолей. Определены характеристики повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и чувствительность.

Методика применена для определения содержания Fe и Mn в пробах ТССА, отобранных на фильтры АФА-ВП-20. Правильность результатов РФА оценена с помощью стандартизированной методики атомно-абсорбционного анализа сварочных аэрозолей [1].

## Литература

1. МУ 4945-88 Методические указания по определению вредных веществ в сварочном аэрозоле (твердая фаза и газы). – М. : Рагор, 1988. – 169 с.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО И КАЧЕСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СЕРПЕНТИНОВЫХ И АМФИБОЛОВЫХ СИЛИКАТОВ

Е. А. Тарасенко, Е. А. Гудкова

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

Целью данной работы было исследование кислотно-основных характеристик поверхности образцов до и после процесса генерирования свободных радикалов.

В качестве исследуемых образцов были выбраны образцы с доказанной канцерогенной активностью – хризотил-асбест (серпентиновый силикат, волокнистой структуры), крокидолит (амфиболовый силикат) и лизардит (серпентиновый силикат, зернистой структуры, не обладающий канцерогенной активностью). В ходе спектрофотометрического исследования установлено, что в образце крокидолита до процесса генерирования свободных радикалов, были обнаружены полосы распределения активных центров в области значений кислотной силы,  $pK_a$  равной 6,4; 7,3 и 9,5; наибольшее их количество приходится на показатель 6,4 – 11,2 ммоль/м<sup>2</sup>, и 9,5 – 1,0 ммоль/м<sup>2</sup>. В образце хризотила наиболее заметные полосы распределения приходятся на значения  $pK_a$  равные 6,4; 7,3; 9,5; 12,8. Максимальное количество активных центров – 9,0 ммоль/м<sup>2</sup> приходится на показатель 6,4. На поверхности частиц лизардита полосы распределения активных центров в целом более разнообразны, чем у крокидолита и хризотила. Наиболее значимая полоса приходится на показатель  $pK_a$  равный 6,4 – 4,2 ммоль/м<sup>2</sup>.

Особый интерес представляет изучение свойств поверхности исследуемых образцов после полного протекания процесса генерирования свободных радикалов. В образце крокидолита, после завершения процесса генерирования свободных радикалов, обнаруживаются заметные полосы распределения кислотной силы

при значениях  $pK_a$  равных 6,4; 9,5; 12,0; 12,8; наибольшее количество приходится на показатели кислотности 6,4 – 5,6 ммоль/м<sup>2</sup> и 9,5 – 2,0 ммоль/м<sup>2</sup>. На поверхности крокидолита наблюдается появление активных центров при  $pK_a = -0,29; 2,1$ . В образце хризотила полосы распределения приходятся на показатели кислотности, равные 6,4; 7,15; 7,3; 9,5. Максимально количество – 3,9 ммоль/м<sup>2</sup> соответствует  $pK_a = 6,4$ . Для хризотила характерно усиление полос активных центров в областях с  $pK_a = 7,15; 7,3; 9,5$ . В образце лизардита наблюдается резкое увеличение количества активных центров при  $pK_a = 9,5$  (10,3 ммоль/м<sup>2</sup>). В целом, количество активных центров на поверхности лизардита, после процесса генерирования свободных радикалов, в 1,5 раза больше, чем у крокидолита и в 2,3 раза больше, чем у хризотила.

В связи с полученными результатами был также проведен расчет соотношения кислотных и основных центров на поверхности исследуемых образцов. Расчеты показали, что на единицу удельной поверхности в исходных образцах у крокидолита кислотных центров в 6,1 раза больше, чем основных; у хризотила – в 4,2. У лизардита соотношение кислотных и основных центров примерно одинаково. При исследовании поверхности после протекания свободнорадикальной реакции, у образцов крокидолита и хризотила было выявлено значительное снижение количества кислотных центров по отношению к основным. Для крокидолита это соотношение составило 2,0; для хризотила – 1,6. Для лизардита наблюдалось значительное увеличение данного соотношения до 4,5.

Стоит отметить, что изменилось соотношение кислотных и основных центров в одинаковых образцах до и после протекания свободнорадикальной реакции. У крокидолита количество кислотных центров в исходном образце в 1,8 раза больше, чем в образце после протекания свободнорадикального процесса. У хризотила и лизардита – в 2,3 и 2,6 раз соответственно. В образце крокидолита после протекания свободнорадикального процесса происходит увеличение количества основных центров в 1,7 раза; у хризотила – в 1,1 раза; у лизардита – в 1,7 раза.

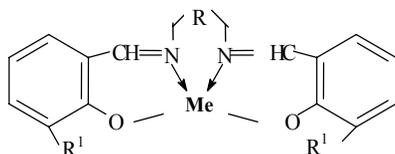
Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что процесс генерирования свободных радикалов оказывает влияние на изменение количества, типа и силы поверхностных центров и на активность самой поверхности исследуемых образцов. Таким образом, можно говорить, что изменение показателей распределения активных центров будут предопределять и изменение биологической активности исследуемых образцов.

# ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Pd(II) И Ni(II) С АЗОМЕТИНОВЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

Е. В. Тихонова, Л. П. Ардашева

Российский государственный педагогический  
университет им. А. И. Герцена  
Россия, 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48

Исследование процессов распознавания катионами щелочных и щелочноземельных металлов небольшими искусственными молекулами является одной из центральных проблем в супрамолекулярной химии в течение последнего времени. Краун-эфиры и псевдокраун-эфиры, как связывающие субстраты, в большей или меньшей степени применяются для создания модельных рецепторных систем. Ранее было установлено, что структурные особенности комплексов переходных металлов с основаниями Шиффа, позволяют исследовать их свойства как свойства системы – «хозяина». Наличие «впадины» вблизи координированного атома металла способствует нековалентному связыванию частиц определенного размера с образованием аддуктов различного состава и строения.



$R^1 = H, R = (CH_2)_2$  [Pd(Salen)], [Ni(Salen)]

$R^1 = OCH_3, R = (CH_2)_2$  [Pd(3-MeOSalen)]

$R^1 = H, R = o-C_6H_4-$  [Pd(Salphen)],

$R^1 = OCH_3, R = o-C_6H_4-$  [Pd(3-MeOSalphen)], [Ni(3-MeOSalphen)]

$R^1 = OCH_3, R = o-C_6H_2(CH_3)_2$  – [Pd(3-MeOSalphen(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]

В работе представлены результаты исследования влияния катионов щелочных и щелочноземельных металлов ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) на спектральные свойства комплексов Pd(II) и Ni(II) с тетрадентатными азометиновыми основаниями.

Было установлено, что повышение концентрации катионов в пределах  $5,0 \cdot 10^{-6}$  М –  $4,0 \cdot 10^{-1}$  М в растворе этанола приводит в большинстве случаев к гипсохромному сдвигу спектров поглощения с образованием и сохранением изобестических точек (рис.).

Наибольшим эффектом влияния на спектральные параметры изученных комплексов Pd(II) характеризуются катионы  $Ba^{2+}$  и  $Sr^{2+}$ . При этом наибольшая чувствительность, определённая как изменение положения максимума длинноволновой полосы ( $\Delta\lambda$ , нм), регистрируется на: а) катионы бария для [Pd(Salen)] (23 нм), [Pd(3-MeOSalen)] (17 нм), чуть меньше [Pd(3-MeOSalphen)] (15 нм) и [Pd(3-MeOSalphen(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)] (12 нм); б) катионы стронция для [Pd(Salphen)], (17 нм), [Pd(3-MeOSalphen)] (17 нм) и [Pd(3-MeOSalphen(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)] (16 нм), а также [Pd(Salen)] (15 нм); в) катионы магния для [Pd(Salen)] (14 нм) и [Pd(3-MeOSalen)] (12 нм).

Катионы  $Li^+$  и  $Na^+$  практически не влияют на спектральные характеристики изученных комплексов Pd(II). Комплекс [Ni(Salen)] практически одинаково реагирует на катионы  $Li^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , а комплекс [Ni(3-MeOSalphen)] максимально чувствителен к катиону  $Ba^{2+}$ , вплоть до образования малорастворимого в этаноле аддукта.

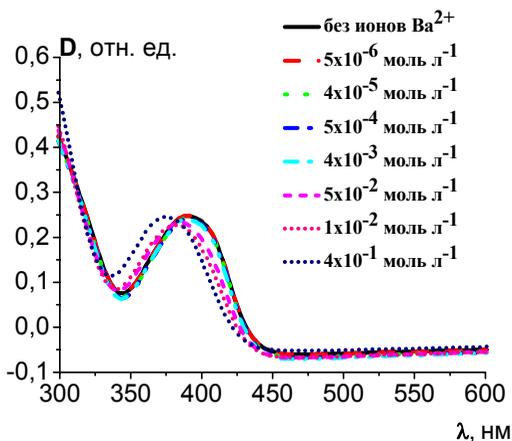


Рис. Электронные спектры поглощения комплекса [Pd(Salen)] в присутствии  $Ba(ClO_4)_2$ .  
 $c_m([Pd(Salen)]) = 5,0 \cdot 10^{-5}$  М.  
 $C_2H_5OH$ ,  
 $T = 293$  К,  
 $l = 1$  см)

Различный эффект влияния изученных катионов изученных связан, по-видимому, с размерами катиона и кислородсодержащей, полости молекулы-«хозяина», геометрией комплекса, а также эффективным отрицательным зарядом на атомах кислорода, обеспечивающем ион-дипольное взаимодействие катион – комплекс.

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТРУКТУРУ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{Pb}_{1-p}\text{La}_p[\text{Zr}_{0,9}\text{Mg}_{(0,1+p)/3}\text{Nb}_{(0,2-p)/3}]\text{O}_3$

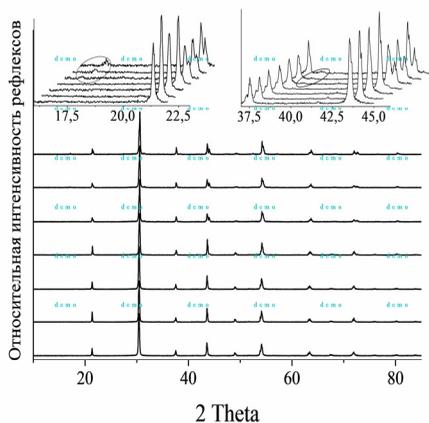
М. И. Толстунов, Э. А. Бикишев, Т. Г. Лупейко

Южный федеральный университет  
Россия, 344000, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7

В последние годы все больший интерес приобретают анти-сегнетоэлектрические материалы, что объясняется возможностью индуцирования внешним электрическим полем структурного перехода *антисегнетоэлектрик*  $\rightarrow$  *сегнетоэлектрик* ( $\text{АСЭ} \rightarrow \text{СЭ}$ ). Наблюдающиеся при полевых  $\text{АСЭ} \rightarrow \text{СЭ}$ -переходах скачки ряда макроскопических свойств могут быть использованы для разработки как накопителей электрической энергии, так и различных преобразователей: электромеханических и электрокалорических [1]. Несмотря на многолетние исследования системы PZ-PS-PT, до сих пор в литературе отсутствуют необходимые структурные сведения о данной фазе: не описана пространственная группа, нет данных о сверхструктуре. При этом авторы признают, что для практического использования необходимо за счет легирования добиться снижения температур Кюри или облегчить индуцирование  $\text{АСЭ} \rightarrow \text{СЭ}$ -перехода вблизи комнатных температур. Мы считаем, что для решения подобной задачи больше подходят системы с разнорядными катионами в подрешетке **B**. В этом качестве мы решили использовать ионы  $\text{La}^{3+}$ . Этот выбор, в том числе, объясняется и ранее полученными результатами [2]: в системе PLZST введение ионов лантана стабилизирует, расширяет температурно-концентрационные границы существования фазы **AFE(T)**. Октаэдрические позиции было решено легировать не ионами  $\text{Ti}^{4+}$ , а сочетанием  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$ .

Синтез твердых растворов выполняли по твердофазной технологии из индивидуальных оксидов ( $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) и предварительно полученных  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  и  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ . Керамику получали методом горячего прессования. Режимы синтеза и спекания были аналогичны тем, что описаны в [3]. Результаты РФА показали, что после первого обжига образцы остаются в значительной степени неоднородными, в частности, сохраняются заметные рефлексы оксида  $\text{ZrO}_2$ . К моменту спекания фазообразование в исследуемой системе завершается, но профили перовскитных рефлексов остаются уширенными, слабо расщеп-

ленными. На рис. представлены дифракционные спектры порошков, полученных истиранием керамики отдельных составов, содержащие только рефлексы перовскитной фазы. Причем кроме слабого расщепления от дублета  $K_{\alpha_1/\alpha_2}$  на всех спектрах присутствуют мультиплеты, свидетельствующие об искажении перовскитной структуры. Характер структурного искажения явно меняется после достижения



$[La^{3+}] = 1,5$  ат. %. При малых добавках ионов лантана ( $p = 0-0,015$ ) дублетный профиль пиков на углах  $2\theta \sim 37,5$  (вкладка (b) на рис. и  $\sim 80,0$  (рефлексы (111) и (222) кубической фазы) дают основание предполагать ромбоэдрическое искажение перовскитной ячейки твердых растворов. При больших концентрациях ионов лантана ( $p \geq 0,0175$ ) появляются

дополнительные слабые сверхструктурные рефлексы (выделенные овалами фрагменты на вкладках (a) и (b) на рис., что вместе с мультиплетной картиной пиков на углах  $2\theta \sim 44,0$  и  $\sim 63,5$  позволяет сделать вывод, что данная фаза изоструктурна чистому цирконату свинца при комнатных температурах – **AFE(O)**.

### Литература

1. Mirshekarloo M. Sh., Yao K., Sritharan Th. // Appl. Phys. Letter. – 2010. – Vol. 97. – P. 142902 (1-3).
2. Бияшев Э. А., Решетникова Е. А., Толстунов М. И. // Неорг. матер. – 2009. – Т. 45, № 8. – С. 990–995.
3. Бияшев Э. А., Решетникова Е. А., Лисневская И. В., Лупейко Т. Г. // Неорг. матер. – 2008. – Т. 44, № 6. – С. 1–8.

# СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСОНОВ

Т. В. Трофимова, В. М. Никольский

Тверской государственной университет  
Россия, 170100, Тверь, ул. Желябова, 33

Высокая токсичность и биохимическая активность кобальта предполагает необходимость в оперативном контроле содержания данного металла и его соединений в объектах различного происхождения.

Спектрофотометрическое определение кобальта с помощью комплексонов относится к области колориметрического анализа кобальта, в частности, к определению кобальта с помощью комплексонов.

В [1] описан способ определения кобальта (III) с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА), который состоит в следующем: к нейтральному раствору соли кобальта (II), содержащему 0,5–5 мг кобальта, добавляют ЭДТА, 6 мл 0,1 М NaOH и 2 мл H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Кипятят 1 мин, охлаждают и доводят объем до 100 мл. При колориметрировании линейный закон Ламберта – Бера выполняется в узком интервале концентрации – 0,1–1,1 мг на 100 мл.

К недостаткам этого способа следует отнести:

- использование комплексона ЭДТА, загрязняющего окружающую среду;
- интервал определения колеблется от 0,25 до 3,75 мг/мл;
- требуется предварительное удаление из анализируемой системы железа и хрома, т. к. они мешают определению.

Задачей исследования является спектрофотометрическое определение кобальта с помощью экологически безопасных комплексонов в более широком интервале концентраций, а именно 0,1–4 мг/мл, без предварительного удаления железа и хрома.

Новая методика заключается в следующем: к 100 мл анализируемой пробы добавляют 10 мл концентрированной азотной кислоты, нагревают в стакане до кипения и осторожно упаривают до объема 15–20 мл. После охлаждения до комнатной температуры добавляют к остатку 25 мл воды и 10 мл пиридина, перемешивают и через 5–10 мин фильтруют сквозь плотный фильтр. Фильтрат помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты и разбавляют водой

до метки. Пипеткой переносят 10 мл полученного раствора в стакан, добавляют 5 мл 5%-ного раствора динатриевой соли этилендиаминдиантарной кислоты (ЭДДЯК), 3 мл пергидроля и 10 мл ацетатного буферного раствора. Смесь нагревают до кипения, сразу охлаждают до комнатной температуры и переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, куда добавляют еще 5 мл 5%-ного раствора динатриевой соли ЭДДЯК, доливают водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность полученного раствора измеряют в кюветках длиной 50 мм на спектрофотометре при 535 нм или на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром.

В качестве раствора сравнения в обоих случаях используют следующую смесь. Пипеткой переносят 10 мл фильтрата, полученного после разложения пробы анализируемой воды, в мерную колбу на 50 мл, доливают 10 мл 5%-ного раствора динатриевой соли ЭДДЯК, 10 мл ацетатного буферного раствора и разбавляют водой до метки.

Для вычисления концентрации кобальта в анализируемой пробе по результатам измерения оптической плотности необходим калибровочный график, который строят по результатам измерений, полученных для серии стандартных растворов, в 100 мл которых содержится от 20 мкг до 2 мг кобальта.

*Работа выполнена при поддержке гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (Соглашение № 14.В37.21.0653).*

### **Литература**

1. Пршибил Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты / Р. Пршибил. – М. : Мир, 1975. – С. 188.
2. Спектрофотометрическое определение кобальта с помощью комплексонов: Ноу-хау 01.27.2012 / Т. В. Трофимова, В. М. Никольский. Заявл. 15.09.12; зарег. 17.11.2012.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИЙ ХИМИЧЕСКИХ МЕМБРАН МЕТОДОМ ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИОННОЙ ВРЕМЕННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В. О. Трухин, В. И. Разов

Дальневосточный федеральный университет  
Россия, 0690091, Владивосток, ул. Суханова, 8

Методом позитронной аннигиляционной временной спектроскопии (ПАВС) были проведены исследования химических мембран, произведенных на кафедре неорганической химии школы естественных наук ДВФУ.

Рассмотрим мембраны 71-й группы, прошедшие пресс от 1 до 5 тонн, эти мембраны имеют одинаковый элементный состав и не подвергались обжигу. Аннигиляционные параметры и данные о твердости и давлении приведены в таблице.

Таблица

Аннигиляционные параметры мембран

| Давление прессы, Г | Твердость, кг/м <sup>3</sup> | $I_3$ , % | $R_{лов.Ps}$ , Å | $R_{св.об.Ps}$ , Å | $V_{Ps}$ относ. об. |
|--------------------|------------------------------|-----------|------------------|--------------------|---------------------|
| 1                  | 310                          | 6,7       | 4,41             | 4,068              | 0,833               |
| 2                  | 360                          | 3,9       | 4,59             | 4,785              | 0,513               |
| 3                  | 400                          | 3,7       | 4,6              | 4,959              | 0,429               |
| 5                  | 450                          | 3,1       | 4,44             | 4,189              | 0,387               |

Зависимости объёма «пор» (а), посчитанных по модели ловушек, зависимость радиусов «пор», посчитанных по моделям свободного объёма [1, 2] и «ловушек» [3], от твердости (б) представлены на рисунке.

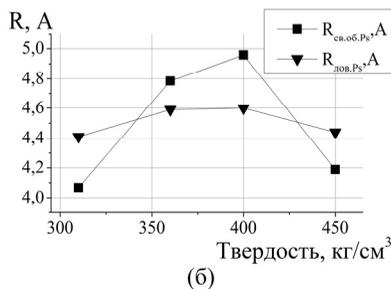
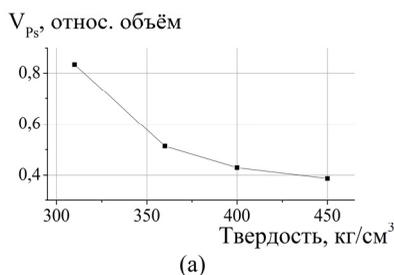


Рис. Графики зависимости аннигиляционных параметров от твердости

На основе графиков можно сделать вывод о том, что в данных образцах с ростом твердости радиусы «пор» (рис., б), растут до определенного предела, а затем начинают уменьшаться. Это можно объяснить тем, что при повышении давления пресса сначала рушится внутренняя структура мембраны, из-за чего появляются новые полости относительно большого объема, затем, в районе точки «перегиба» эти полости начинают «схлопываться».

Отметим также, что с ростом твердости уменьшается интенсивность 3-й компоненты  $I_3$ , а следовательно и общий (суммарный) объем «пор», что в сумме с нарастанием радиусов соответствует уменьшению общего количества этих «пор».

Подобным образом было проведено исследование серии групп химических мембран.

### Литература

1. Brandt W., Berko S., Walker W. // Phys. Rev. – 1960. – Vol. 120. – P. 1289.
2. Гольдманский А. В., Онищук В. А., Шантарович В. П., Волков В. В., Ямпольский Ю. П. // Хим. физика. – 1988. – Т. 7, № 5.
3. Графутин В. И. Развитие методов позитронной аннигиляционной спектроскопии для определения размеров нанообъектов в пористых системах, дефектных материалах и наноматериалах / В. И. Графутин, Е. П. Прокопьев, Ю. В. Фунтиков // Научная онлайн-библиотека «Порталус». – 12 с.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНА ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ КОМПЛЕКСА Ni(II) С ЛИГАНДОМ 1,2-БИС-(О-АМИНОБЕНЗИЛЕДЕН)ЭТИЛЕНДИАМИН

А. В. Уварова, А. Н. Борисов, Л. П. Ардашева

Российский государственный педагогический  
университет им. А. И. Герцена  
Россия, 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48

Электропроводящие полимеры на основе комплексов переходных металлов с тетра- и бидентатными лигандами NO-, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- и N<sub>4</sub>-типов, осаждающиеся на твердых носителях в результате электрохимического окисления, характеризуются набором практически важных характеристик, в том числе электрохромностью, фотовольтаическими свойствами и способностью к электрокатализу [1]. Одно из современных направлений исследования связано с поиском наиболее оптимальных условий для синтеза полимерных форм с высокой скоростью переноса заряда в полимере.

Поскольку полимеры на основе комплексов с азометиновыми основаниями формируются в результате окислительной полимеризации, то в качестве основных противоионов, необходимых для компенсации макроряда системы, являются анионы. Как правило, влияние природы фонового электролита рассматривается с точки зрения размеров, и, как следствие, подвижности анионов. Причем наиболее часто используемыми в качестве фоновой соли являются электролиты, содержащие анионы близкие по своим радиусам  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  [2], а также органические катионы  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  или  $\text{Et}_4\text{N}^+$ .

Ранее установлена возможность синтеза электропроводящих полимеров на основе комплексов Ni(II) с лигандом 1,2-бис-(о-аминобезилиден)этилендиамин (Amben) в растворе ацетонитрила с перхлоратом тетрабутиламмония в качестве фоновой соли [3]. В настоящей работе сообщается о результатах исследования влияния природы катиона фоновой соли на кинетику формирования полимеров на основе [Ni(Amben)].

При однократном сканировании потенциала электрода в растворе 1 мМ Ni(Amben)]/CH<sub>3</sub>CN максимумы анодных пиков тока в присутствии LiClO<sub>4</sub> и Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> зарегистрированы при потенциалах +0,95 и +1,0 В, а максимумы катодных пиков – при -0,1, +0,2, +0,35 В и +0,15, +0,35 В соответственно. Дальнейшее увеличение количества циклов сканирования в растворах комплекса сопровождается увеличением анодных и катодных пиков тока. Одновременно в растворе, содержащем Li<sup>+</sup> количество пиков увеличивается, а их сепарирование проявляется более отчетливо (рис.).

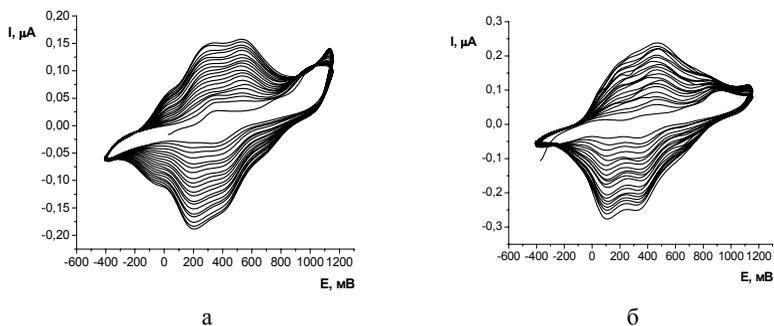


Рис. ЦВА-граммы, отражающие 20 циклов полимеризации комплекса [Ni(Amben)] на Pt электроде в CH<sub>3</sub>CN, содержащем: а) 0,1 М LiClO<sub>4</sub>; б) 0,1 М Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( $v_p = 0,1$  В/с,  $c_{\text{компл.}} = 1$  мМ, площадь электрода  $0,26$  см<sup>2</sup>)

Обнаружено также, что скорость накопления полимера на электроде, скорость диффузии заряда, а также электрохимическая устойчивость при всех прочих равных условиях выше для раствора, содержащего катионы магния и сравнима с растворами, содержащими катион  $\text{V}_4\text{N}^+$  [3]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что не только размеры аниона, но размер и специфические свойства катиона (например, выраженная сольватная оболочка  $\text{Li}^+$ ) обуславливают скорость транспорта заряда в объеме полимера.

### Литература

1. Shagisultanova G. A., Taitz A. M., Timonov A. M. // *Coord. Chem. Rev.* – 1993. – Vol. 12, N 5. – P. 43.
2. Ардашева Л. П., Шагисултанова Г. А. // *ЖПХ.* – 2001. – Т. 74, № 2. – С. 311.
3. Шагисултанова Г. А., Ардашева Л. П. // *Координац. химия.* – 2004. – Т. 30, № 2. – С. 102.

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Y-Ba-Co-O

А. С. Урусова, Т. В. Аксенова, В. А. Черепанов

Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина  
Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Изучение фазовых равновесий в системе Y-Ba-Co-O проводили при 1373 K на воздухе. Образцы для исследования были получены по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Образцы каждый раз закаливали на воздухе на комнатную температуру, скорость охлаждения образцов при этом достигала 300–500 K/мин.

В системе  $\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  по данным РФА установлено образование единственного однофазного оксида состава  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $x=0,5$ ). Сложный оксид  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  кристаллизуется в тетрагональной ячейке  $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ , где  $a_p$  – параметр ячейки кубического перовскита (пр. гр.  $P4/mmm$ ). Кобальтит иттрия-бария  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  устойчив на воздухе в широком температурном интервале. Согласно рентгенографическим данным *in situ* в интервале температур  $298 \leq T, K \leq 1123$  и  $P_{\text{O}_2} = 0,21$  атм кристаллическая структура  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  не изменяется и во всех случаях хорошо описывается тетрагональной ячейкой типа  $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$  (пр. гр.  $P4/mmm$ ).

Сложный оксид состава  $YBaCo_4O_7$  был синтезирован по стандартной керамической технологии. По результатам РФА установлено, что полученный оксид, закаленный с 1373 К на комнатную температуру на воздухе, был однофазным. Сложный оксид  $YBaCo_4O_7$  кристаллизуется в гексагональной ячейке с параметрами  $a = 6,299(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,240(1) \text{ \AA}$  (пр. гр.  $R\bar{6}3m$ ).

По результатам РФА установлено, что однофазные сложные оксиды  $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$  образуются в интервале составов  $0,1 \leq y \leq 0,4$ . Дифрактограммы однофазных твердых растворов  $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$  были проиндексированы в рамках кубической ячейки, пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ . Показано, что увеличение содержания иттрия в  $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$  приводит к монотонному увеличению параметров и объема ячеек, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов.

По результатам РФА всех исследованных образцов диаграмма состояния квазитройной системы Y-Ba-Co-O при 1373 К на воздухе была разбита на 14 фазовых полей.

Методом термогравиметрического анализа для сложных оксидов  $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$  ( $0,1 \leq y \leq 0,4$ ) и  $YBaCo_2O_{5+\delta}$  получены зависимости кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) от температуры в интервале 298–1273 К на воздухе. Абсолютные значения кислородной нестехиометрии были определены путем прямого восстановления образцов в токе водорода и йодометрическим титрованием. При постепенном замещении кобальта на иттрий в  $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$  в рамках кубической структуры при температурах  $< 700 \text{ K}$  наблюдается монотонное уменьшение содержания кислорода.

Коэффициенты термического расширения (КТР) кобальтитов состава  $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$  ( $0,1 \leq y \leq 0,4$ ) и  $YBaCo_2O_{5+\delta}$  измерены на dilatометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 298–1200 К на воздухе. Монотонный характер зависимостей  $\Delta L / L = f(T)$  свидетельствует об отсутствии фазовых переходов. Значения средних коэффициентов термического расширения (КТР), рассчитанных из dilatометрических данных, приведены в таблице.

Введение иттрия в  $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$  приводит к уменьшению КТР вследствие затруднения кислородного обмена в результате уменьшения количества  $3d$ -металла, имеющего переменную степень окисления.

Значения средних коэффициентов  
термического расширения для  $\text{BaCo}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$

| $y$ | $\Delta T, \text{K}$ | $\text{КТР} \times 10^6, \text{K}^{-1}$ |
|-----|----------------------|---|
| 0,0 | 298–1200             | 24,14                                   |
| 0,1 |                      | 18,60                                   |
| 0,2 |                      | 17,65                                   |
| 0,3 |                      | 13,68                                   |

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 13-03-00958).*

## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ВАНАДИЛ-ФОСФАТОВ

А. А. Фефелова, Э. С. Доржиева

Иркутский государственный университет  
Россия, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Особый интерес к соединениям ванадия в последние два десятилетия обусловлен их многообещающими свойствами. В ряду этих соединений весьма перспективно выглядят ванадил-фосфаты, благодаря их потенциальному использованию в качестве катализаторов, молекулярных сит, ионообменных материалов.

Целью данной работы являлось получение и изучение строения и свойств ванадил-фосфатов на основе оксида ванадия (V), для использования в качестве модификатора в процессе усовершенствования неорганических ионообменников.

Синтезированы образцы ванадил-фосфатов (табл. ).

Условия синтеза

| № образца | Способ осаждения | Время синтеза | Соотношение V(V):P | pH  | Выход, г |
|-----------|------------------|---------------|--------------------|-----|----------|
| 1         | высокотемпер.    | 32            | 1: 8               | 1,2 | 2,63     |
| 2         | высокотемпер.    | 168           | 1: 4               | 1,2 | 8,55     |
| 3         | высокотемпер.    | 168           | 1: 4               | 1,2 | 1,22     |

Синтез образцов осуществлялся методом высокотемпературного осаждения. Особенности строения полученных образцов исследованы физико-химическими методами: ИК-спектроскопией и рентгеноструктурным анализом. Рентгеноструктурный анализ показал, что образцы имеют кристаллическую структуру и являются кислыми фосфатами состава  $H_xVOPO_4 \cdot 2,33H_2O$ . Рентгенограммы образцов были сняты на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М, излучение медное с никелевым-фильтром.

Все спектры характеризуются набором схожих рефлексов, имеют набор линий сильной интенсивности и линий намного слабее, что говорит об ориентации кристаллов в одном направлении при приготовлении образцов для съемки, а именно в направлении перпендикулярном 001, и о слоистой структуре образцов.

Для всех образцов характерно присутствие аморфной фазы (широкое гало в области углов  $2\theta = 5-8^\circ$ ).

В первом образце присутствует соединение с рефлексами, которых нет на дифрактограммах двух других образцов ( $d/n = 11,16; 5,584, 369 \text{ \AA}$ ).

На спектрах всех образцов имеются сильные линии с межплоскостными расстояниями 7,375; 3,689; 2,458; 2,281; 1,846; 1,774; 1,698; 1,475  $\text{\AA}$ , относящиеся, по-видимому, к фазе фосфата ванадия образца № 1 с межслоевым расстоянием 7,42  $\text{\AA}$ . Для образца № 3 отмечается линия с  $d = 6,836 \text{ \AA}$ , характерная для фазы состава  $H_xVOPO_4 \cdot 2,33H_2O$  (6,89 $\text{\AA}$ ). На рентгенограммах отмечены не идентифицированные пики, которые требуют дополнительных исследований.

В ИК-спектрах синтезированных образцов наблюдаются полосы с максимумами при 1164 и 1077  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям фосфатных групп, а также полосы, относящиеся к симметричным и антисимметричным колебаниям группы  $V = O$ , с максимумами при 1002 и 979  $\text{см}^{-1}$ . Валентные и деформационные колебания гидроксильной группы, связанной с фосфором [ $\nu(\text{OH})$ ] проявляются в спектре широкой полосой в области 2500–3300  $\text{см}^{-1}$  и полосами 1240, 1300  $\text{см}^{-1}$ , соответственно. Полосы 3594, 3994  $\text{см}^{-1}$  относятся к симметричным и антисимметричным колебаниям молекул воды, координированным относительно катиона ванадия, а их деформационные колебания приводят к появлению полосы 1616  $\text{см}^{-1}$ .

Синтезированные образцы были использованы для модифицирования неорганических ионообменников на основе оксида

титана (+4). Изучение ионообменных свойств полученных модифицированных ионообменников с применением ванадил-фосфатов в качестве модификатора дали положительные результаты.

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} - y \text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2$ ( $y = 0-0,3$ ) ДЛЯ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Н. С. Цветкова, А. Ю. Зуев, Д. С. Цветков

Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина  
Россия, 620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) функционирует по принципу прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую, что обеспечивает высокую эффективность и экологичность процесса энергопроизводства. Принципиальной задачей при разработке ТОТЭ выступает снижение его рабочей температуры, поскольку это расширяет выбор конструкционных материалов, увеличивает срок службы устройства, и, следовательно, понижает стоимость производимой электроэнергии.

Сложные оксиды общей формулы  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (где R – редкоземельный элемент) со структурой двойного перовскита характеризуются смешанной электронно-ионной проводимостью и высокой электрохимической активностью к реакции восстановления кислорода, поэтому рассматриваются как перспективные катодные материалы для среднетемпературных ТОТЭ [1–3]. Настоящая работа посвящена изучению физических и электрохимических свойств катодных материалов  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} - y \text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2$  ( $y = 0-0,3$ ) в контакте с твердым электролитом  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2$ .

Порошкообразные образцы составов  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2$  синтезировали глицерин-нитратным способом. Однофазность образцов была установлена рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре ДРОН-6 в  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении.

Возможность протекания химического взаимодействия между двойным перовскитом  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2$  изучали методом контактных отжигов. РФА установлено, что в интервале

температур 900–1200 °С химическое взаимодействие между катодным материалом и электролитом отсутствует.

Композитные электроды  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} - y \text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2$  ( $y = 0,1-0,3$ ) готовили физическим смешением в агатовой ступке с этиловым спиртом порошкообразных  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2$  в различном массовом соотношении ( $y = 10-30$  масс. %).

Методом дилатометрии (дилатометр NETZSCH DIL 402 C) для образцов  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} - y \text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2$  ( $y = 0-0,3$ ) определяли значения коэффициентов термического расширения (КТР) в температурном интервале 30–1100 °С на воздухе. Показано, что величина среднего КТР уменьшается с увеличением содержания электролита в композитном материале.

Общую электропроводность изучаемых образцов измеряли 4-зондовым методом на постоянном токе в температурном интервале 30–1100 °С в воздушной атмосфере. Установлено, что введение электролита в катодный материал уменьшает его общую электропроводность.

Поляризационное сопротивление (ASR) катодов измеряли методом импедансной спектроскопии на импедансметре «Elins Z500-PX» на симметричных ячейках [катодный материал | электролит | катодный материал] в интервале частот 10 Гц – 0,5 МГц и температурном интервале 550–750 °С. Показано, что ASR катодов  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} - y \text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2$  ( $y = 0-0,3$ ) имеет сложный характер зависимости от концентрации электролита, при этом величина ASR композитов превышает таковую для исходного катодного материала  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ .

Сопоставительный анализ изученных образцов показал, что наиболее эффективными катодными материалами для среднетемпературных ТОТЭ являются  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и композит  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} - 0,2 \text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2$ .

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-31317.*

### Литература

1. Kim J.-H., Manthiram A. // Journal of The Electrochemical Society. – 2008. – Vol. 155. – P. B385–B390.
2. Zhou Q., Wang F., Shen Y., He T. / Journal of Power Sources. – 2010. – Vol. 195. – P. 2174–2181.
3. Li N., Lü Z., Wei B., Huang X., Chen K., Zhang Y., Su W. // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 454. – P. 274–279.

# ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ ПОЛИТЕРМИЧЕСКИХ РАЗРЕЗОВ КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $\text{BiCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-NaAlCl}_4$

Э. Т. Чониашвили, Н. И. Калоев, А. А. Туриева,  
Л. Н. Гутиева, З. А. Гутиева

Горский государственный аграрный университет  
Россия, 362003, Владикавказ, ул. Кирова, 37

Изучены фазовые диаграммы политермических разрезов (63,2 мол. %  $\text{BiCl}_3$  + 36,8 мол. %  $\text{FeCl}_3$ ) –  $\text{NaAlCl}_4$  (1), (66,6 мол. %  $\text{NaAlCl}_4$  + 33,4 мол. %  $\text{FeCl}_3$ ) –  $\text{BiCl}_3$  (2), (43,0 мол. %  $\text{AlCl}_3$  + 14,3 мол. %  $\text{BiCl}_3$  + 42,7 мол. %  $\text{NaCl}$ ) –  $\text{FeCl}_3$  (3) квазитройной системы  $\text{BiCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-NaAlCl}_4$  методами ДТА и РФА. В исследованных разрезах определены поля первичной и совместной кристаллизации фаз, а также температуры невариантных равновесий. Построение разрезов подтверждено данными РФА. Тройные системы, ограничивающие четверную систему Al, Bi, Fe, Na//Cl были изучены ранее [1–4].

Для определения характера разрезов 1,2,3 квазитройной системы  $\text{BiCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-NaAlCl}_4$  использовали экспериментальный метод и по результатам ДТА и РФА установили, что они являются неквазибинарными.

По разрезу 1 синтезированы и изучены методом ДТА образцы составов 5,6; 10,6; 15,2; 20,9; 26,1; 31,2; 35,8; 40,6; 45,3, 50,0 мол. %  $\text{AlCl}_3$ . По термограммам нагревания синтезированных и отожженных образцов построена диаграмма плавкости разреза 1 (рис.1), который является неквазибинарным эвтектическим. Эвтектика имеет состав – 35,8 мол. %  $\text{AlCl}_3$  и плавится при температуре 136 °С.

Нами синтезированы и исследованы методом ДТА образцы составов 3,8; 7,3; 12,8; 18,1; 25,0; 33,1; 44,1; 57,4; 75,1, 100,0 мол. %  $\text{BiCl}_3$  разреза 2. По результатам ДТА построена диаграмма плавкости неквазибинарного разреза 2 (рис.2), который соответствует системе эвтектического типа. Эвтектическая точка отвечает составу 33,1 мол. %  $\text{BiCl}_3$  и плавится при 136 °С. Состав эвтектики определен при построении треугольника Таммана.

По разрезу 2 нами синтезированы и исследованы методом ДТА образцы составов 2,5; 5,9; 9,7; 14,3; 20,0; 27,2; 36,5; 50,1; 69,4, 100,0 мол. %  $\text{FeCl}_3$ . По термограммам нагревания синтези-

рованных и отожженных образцов построена диаграмма плавкости разреза 3 (рис. 3), который является неквазибинарным эвтектическим. Две ветви ликвидуса соответствуют первичной кристаллизации  $\text{NaAlCl}_4$  и  $\text{FeCl}_3$ . Эвтектика имеет состав 5,9 мол. %  $\text{FeCl}_3$  и плавится при 136 °С. Состав эвтектики определен при построении треугольника Таммана. Достоверность построения диаграмм плавкости разрезов 1,2,3 подтверждено данными РФА.

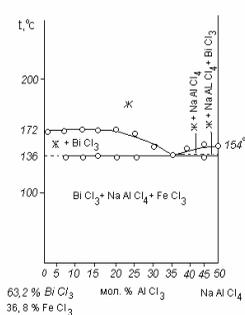


Рис. 1. Диаграмма плавкости разреза (1)

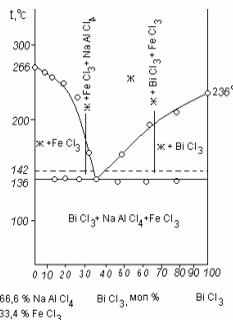


Рис. 2. Диаграмма плавкости разреза (2)

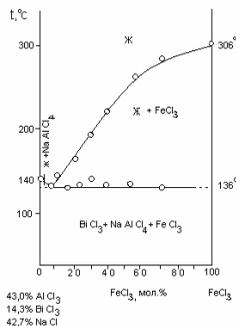


Рис. 3. Диаграмма плавкости разреза (3)

Таким образом, методами ДТА и РФА изучены фазовые равновесия в трех неквазибинарных разрезах квазитройной системы  $\text{BiCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-NaAlCl}_4$ . По характеру взаимодействия фазовые диаграммы плавкости систем (63,2 мол. %  $\text{BiCl}_3$  + 36,8 мол. %  $\text{FeCl}_3$ ) –  $\text{NaAlCl}_4$  (1), (66,6 мол. %  $\text{NaAlCl}_4$  + 33,4 мол. %  $\text{FeCl}_3$ )-  $\text{BiCl}_3$ - (2), (43,0 мол. %  $\text{AlCl}_3$  + 14,3 мол. %  $\text{BiCl}_3$  + 42,7 мол. %  $\text{NaCl}$ ) –  $\text{FeCl}_3$  (3) относятся к эвтектическому типу.

*Работа выполнена в соответствии с Программой поддержки ведущих научных школ (грант НШ 829.2003).*

### Литература

1. Коршунов Б. Г., Калоев Н. И. // Журн. неорганической химии. – 1968. – Т. 13, № 9. – С. 2547.
2. Коршунов Б. Г., Калоев Н. И. // Изв. вузов. Сер. Цвет. металлургия. – 1968. – Т. 1, №1. – С. 66.
3. Коршунов Б. Г., Калоев Н. И., Нисельсон Л. А., Гаврилов О. Р. // Журн. неорганической химии. – 1969. – Т. 14, № 7. – С. 1956.
4. Коршунов Б. Г., Калоев Н. И. // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. – 1969. – Т. 12, вып. 2. – С. 111.

## РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА ЦЕМЕНТНОЙ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ

И. С. Широколобова<sup>1</sup>, А. Н. Смагунова<sup>1</sup>, А. Л. Финкельштейн<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Иркутский государственный университет  
Россия, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

<sup>2</sup> Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН  
Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а

Особенностями технологии получения цемента на ОАО «Ангарскцемент» является использование мраморизированного известняка в качестве карбонатного сырья, золы отвала местной тепловой электростанции в качестве глинистого компонента и электродного боя ОАО «Шелеховский алюминиевый завод» в качестве добавки, улучшающей технологические показатели процесса производства. Последний компонент содержит фторид-ион, который снижает температуру образования жидкой фазы и ускоряет получение основных клинкерных соединений. В процессе производства содержание фтора в цементных сырьевых смесях контролируются, что обуславливает необходимость создания стандартного образца предприятия (СОП) цементной сырьевой смеси, аттестованного на этот компонент. Руководство предприятия обратилось в Иркутский государственный университет для решения этого вопроса, что и явилось целью этих исследований.

Материал создаваемого СОП'а был отобран заказчиком, измельчен до размера частиц менее 0,080 см и перемешан. Согласно техническому заданию на создание СОП'а интегральной оценкой точности аттестации содержания фтора должна составлять  $\Delta_0 \pm 0,015 \%$  при его ориентированном содержании 0,1–0,2 %, т. е. точечная оценка аттестации должна характеризоваться коэффициентом вариации ( $V_0$ ) равным 5 %.

Однородность распределения фтора в материале СОП'а оценивали по схеме дисперсионного анализа. Для этого случайным образом однократным зачерпыванием материала сформировали 20 проб, каждую из которых после перемешивания разделили на 2 части, зашифровали и измерили от них интенсивности  $FK\alpha$  – линии рентгеновского спектра флуоресценции на спектрометре фирмы Bruker (Германия). Статистическая обработка полученных измерений показала, что материал однороден при воспроизводимости регистрации сигнала, характеризуемой коэффициентом

вариации ( $V_6$ ) равным 1,7 %, что составляет  $\sim 0,3V_0$  и указывает на корректность выполненных оценок.

Установлен средний размер частиц ( $\bar{d}=0,056$  см) и содержание основных его компонентов (%): CaO – 43,1; SiO<sub>2</sub> – 11,8; MgO – 3,1; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,9; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,1; п.п.п – 36. Материал СОП'а разослали в семь лабораторий страны, где содержание фтора определено двумя указанными методиками [1] и некоторыми нестандартизированными. Содержание изменяется в пределах от 0,16 до 0,24 %; они критически рассмотрены и установлено аттестованное содержание и его погрешность (неопределенность).

### Литература

1. ГОСТ 5382-91. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 91 с.

## NANOSTRUCTURED THIN FILMS Cu-(In,Ga)-Se<sub>2</sub> OBTAINED BY CHEMICAL BATH DEPOSITION

E. A. Fedorova<sup>1</sup>, S. S. Tulenin<sup>1</sup>, V. F. Markov<sup>1,2</sup>, L. N. Maskaeva<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Ural Federal University named  
after the first President of Russia B. N. Yeltsin  
Russia, 620002, Ekaterinburg, Mira Street, 19

<sup>2</sup> Ural institute of Ministry for Emergency Situations of Russia  
Russia, 620022, Ekaterinburg, Mira Street, 22

The compounds CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> (CIGS) are recognized as the most perspective materials for use as optically active layer in thin-film solar elements of new generation. CIGS are direct-gap semiconductors with a band gap, which varies depending on the composition from 1,04 to 1,68 eV. Efficiency of conversion of thin-film solar elements based on CIGS exceeds 19,2 % [1]. Researches on synthesis, morphology and thickness of freshly deposited thin films based on CIGS, obtained by chemical bath deposition, which is quite simple method, with the minimum power consumption, with great opportunities of a variation of structure and functional properties are given in this work.

The chemical deposition of films of copper (I), indium and gallium selenide carried out on previously fat-free substrates in three cases. In the first case for the deposition used water solutions of copper (II) chloride CuCl<sub>2</sub>, indium chloride InCl<sub>3</sub> and gallium nitrate Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in the ratio 1,0:1,0:1,0, respectively. In the second option

this ratio was 1,0:1,25:1,0 and in the third – 1,0:1,0:1,25, respectively. As a halkogenizator (a selenium source) applied water solution of sodium selenosulfate  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ . In all three cases synthesis of films was carried out in a sealed glass reactors in which placed the substrates fixed in specially made fluoroplastic holders.

For preparation of reactionary mix water solutions of salts of copper (II), indium and gallium, prepared used in advance. The special attention was paid to a halkogenizator. Due to not only with a notable difference in their price (sodium selenosulfat is much cheaper then selenourea  $\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}$ ), but also with receiving various by-products of reaction, change of a number of constants at calculation of boundary conditions, and, therefore, with change of conditions of films deposition.

In the process of chemical bath deposition were obtained film of chalcopyrite compounds  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{-Se}_2$  thickness of 165–210 nm with good adhesion to the substrate. When forming a phase of selenide, ions of copper (II)  $\text{Cu}^{2+}$  completely passes to a monovalent state  $\text{Cu}^+$ , that is confirmed by X-ray photoelectronic spectroscopy [2].

Research of structure of the received samples of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{-Se}_2$  was carried out by means of a raster electronic microscope of JEOL JSM-6390 LA with JED 2300 prefix. Microelectronic photos with increase in 10 000 times were received.

Fig., *a* shows the microelectronic image of the film  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{-Se}_2$  with equal concentrations of copper (I), indium and gallium. The film is formed of unevenly distributed nanostructural aggregates. The increase of concentration of indium salt in the reaction mixture caused change of texture of the film: the formation of aggregates in form of globules with an average size 225 nm (Fig., *b*). The increase in concentration of salt of gallium leads to a decrease spherical aggregates up to 200 nm (Fig., *c*).

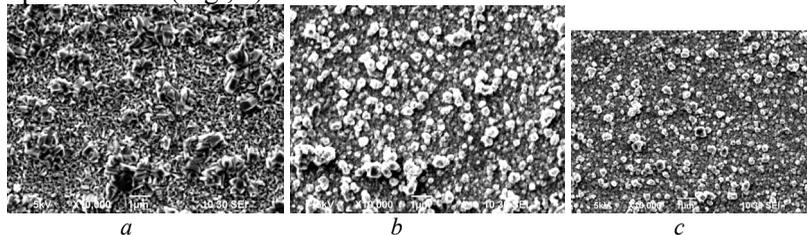


Figure. Electron microscope image of film CIGS, obtained from the reaction mixture containing: *a* –  $[\text{CuCl}_2]:[\text{InCl}_3]:[\text{Ga}(\text{NO}_3)_3] = 1,0:1,0:1,0$ ; *b* –  $[\text{CuCl}_2]:[\text{InCl}_3]:[\text{Ga}(\text{NO}_3)_3] = 1,0 : 1,25 : 1,0$ ; *c* –  $[\text{CuCl}_2]:[\text{InCl}_3]:[\text{Ga}(\text{NO}_3)_3] = 1,0 : 1,0 : 1,25$ .

For analytical definition of element composition of films the method of the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDx) which results are displayed in table 1 was carried out.

Table 1

The results of energy-dispersive analysis

| Cu:In:Ga     | Cu,at. % | In,at. % | Ga,at. % | Se,at. % |
|--------------|----------|----------|----------|----------|
| 1,0:1,0:1,0  | 34,37    | 0,89     | 1,41     | 63,33    |
| 1,0:1,25:1,0 | 36,61    | 2,65     | 0,35     | 60,39    |
| 1,0:1,0:1,25 | 36,72    | 1,31     | 2,75     | 59,22    |

### References

1. Park M. [et al.] / Journal of Alloys and Compound. – 2012. – N 513. – P. 68–74.
2. Markov V., Tulenin S., Maskaeva L., Kuznetsov M., Barbin N. // Technical Physics Letters. – 2012. – Vol. 38, N 3. – P. 290–293.

# СЕКЦИЯ «Органическая химия»

## ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ГИДРОЛИЗА СОЕДИНЕНИЙ СЕМЯН ЛЬНА МАСЛИЧНОГО НА ИХ АНТИОКСИДАНТНУЮ АКТИВНОСТЬ

О. В. Алешкова, А. И. Толстошеев, Б. Н. Баженов

Иркутский государственный университет  
Россия, 664033, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Семена льна масличного сегодня чаще используются для получения льняного масла, обладающего рядом полезных для организма свойств. Однако спектр действия соединений, выделяемых из семян, гораздо шире. Например, диглюкозид секоизолярицирезинола (СДГ), связанный в семенах с глутаровой кислотой (рис.1), обладает высокой антиоксидантной активностью (АОА).

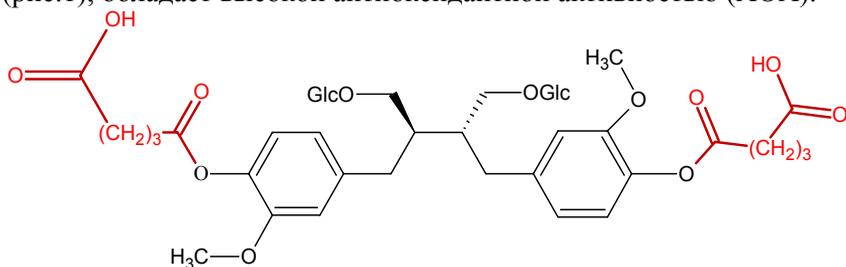
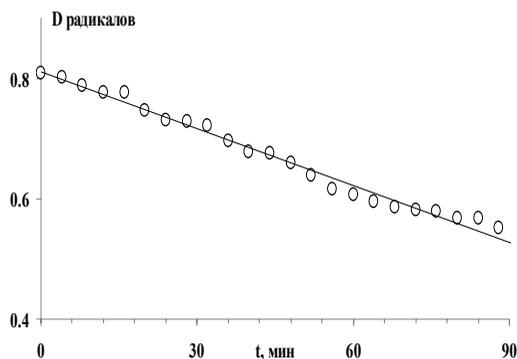


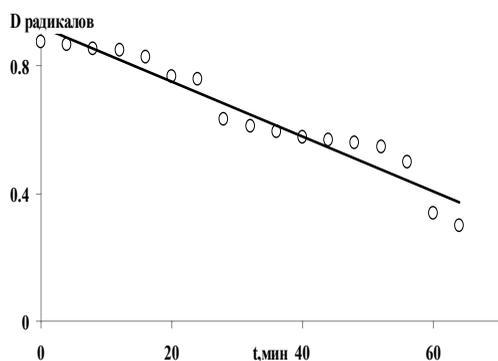
Рис. 1. Структура СДГ

Образующийся при гидролизе СДГ агликон – секоизолярицирезинол (СЕКО) обладает большей АОА, но, в отличие от СДГ, нерастворим в воде, что затрудняет его практическое использование. Попадая в организм, СДГ гидролизуется под действием ферментов до нужного СЕКО, что должно приводить к увеличению АОА за счет более полного его усвоения организмом.

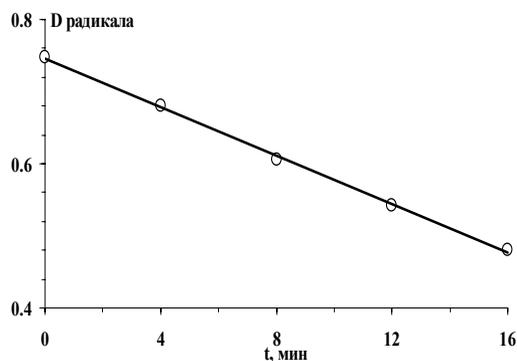
Целью нашей работы стал поиск зависимости АОА соединений, получаемых в процессе гидролиза семян льна масличного. Задача исследования состоит в поэтапном ферментативном гидролизе семян и измерении АОА соединений, получаемых на каждой стадии:



- измельченные семена в водно-спиртовом растворе после обезжиривания;
- падение концентрации радикалов только за счет разбавления;



- к обезжиренным семенам льна добавили NaOH;
- гидролиз сложноэфирной связи для удаления глутаровой кислоты;
- снижение концентрации радикалов, высокая АОА;



- к полученному на предыдущей стадии гидролизату добавили HCl и фермент (фармпрепарат «Фестал»);
- гидролиз гликозидной связи;
- после 2-часового гидролиза наблюдается резкое падение концентрации радикалов за гораздо меньшее время.

# ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭТИЛЕНА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ТРИАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ХРОМА (+3)

И. А. Бабенко, А. И. Вильмс

Иркутский государственный университет  
Россия, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 126

В настоящей работе были изучены каталитические особенности превращения этилена при использовании каталитической системы  $\text{Cr}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3\text{-L}$ , где  $\text{L} = 2,5\text{-диметилпиррол (DMP)}$ ; пиррол (PyH); бис-(дифенилфосфино)циклогексиламин  $((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCy})$  при разных мольных соотношениях компонентов, в интервале температур 40–80 °С и давлении этилена 1–3 МПа.

Таблица

Каталитические системы на основе  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  и их продукты

| №  | Соотношение |     |     | Компоненты системы  | ПЭ, % | α-олефины, %     |                  |                  |
|----|-------------|-----|-----|---|-------|------------------|------------------|------------------|
|    | Cr          | Al  | L   |   |       | 1-C <sub>4</sub> | 1-C <sub>6</sub> | 1-C <sub>8</sub> |
| 1  | 1           | 20  | -   | $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_3$                                  | 30,3  | 16,5             | 40,1             | 12,9             |
| 2  | 1           | 20  | 3   | $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_3/\text{DMP}$                       | 11,0  | 52,1             | 36,9             | -                |
| 3  | 1           | 2   | 3   | $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_3/\text{PyH}$                       | 26,0  | 3,8              | 65,6             | 4,5              |
| 4  | 1           | 20  | 3   | $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_3/\text{PyH}$                       | 53,4  | сл.              | 43,4             | 3,1              |
| 5  | 1           | 2   | 3   | $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_3/\text{PyH}^1$                     | -     | -                | сл.              | -                |
| 6  | 1           | 5   | 3   | $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_3/\text{PyH}^1$                     | 24,0  | сл.              | 75,9             | сл.              |
| 7  | 1           | 10  | 3   | $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_3/\text{PyH}^1$                     | 7,5   | 10               | 77,8             | 4,6              |
| 8  | 1           | 20  | 3   | $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_3/\text{PyH}^1$                     | 4,3   | 5                | 85,7             | 4,9              |
| 9  | 1           | 20  | -   | $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{AlEtCl}_2$                                | 100   | -                | -                | -                |
| 10 | 1           | 20  | 3   | $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{AlEtCl}_2/\text{PyH}$                     | 93,4  | 1,2              | 5,3              | -                |
| 11 | 1           | 300 | -   | $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{MAO}^2$                                   | 15,3  | -                | 44,6             | 40,1             |
| 12 | 1           | 300 | 1,5 | $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{MAO}/(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCy}^2$ | 100   | -                | -                | -                |
| 13 | 1           | 300 | 2   | $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{MAO}/(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCy}^2$ | 100   | -                | -                | -                |

Условия: растворитель – толуол,  $P = 3\text{ МПа}$ ,  $T = 80\text{ °С}$  (для систем отмеченных <sup>1</sup>  $T = 40\text{ °С}$ , отмеченных <sup>2</sup>  $T = 60\text{ °С}$ ),  $t = 60\text{ мин}$ .

Первые опыты показали, что повышение давления в интервале 1–3 МПа активирует КС  $\text{Cr}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$  при соотношении  $\text{Al}:\text{Cr} = 10$  и вызывает образование ПЭ. Установлено, что при оптимальном мольном соотношении  $\text{Al}:\text{Cr} = 20$  наряду с образованием ПЭ в реакционной массе обнаруживаются значительное количество (от 5 до 70 масс. %) высших α-олефинов – бутена-1, гексена-1 и октена-1 (КС1).

Учитывая литературные данные [1–3] решено ввести в КС1 лиганд DMP (КС2). В отличие от КС1, в КС2 образуется 11 масс. % ПЭ и более 80 масс. % высших  $\alpha$ -олефинов.

Известно, что основность лиганда влияет на селективность. Анализ результатов КС2 натолкнул на мысль заменить DMP на менее основной РуН (КС3-КС8). В отличие от КС1, в присутствии РуН образуется 53,4 масс. % ПЭ и более 45 масс. % высших  $\alpha$ -олефинов. Различные сочетания компонентов КС и варьирование температуры заметно увеличили выход олигомеров (до 85 масс. % по гексену-1) по сравнению с предыдущими системами (КС1 и КС2).

Замена сокатализатора на  $AlEtCl_2$  (КС9) приводит к отсутствию продуктов олигомеризации, а использование MAO (КС11) к снижению выхода ПЭ (до 15 масс. %), исчезновению бутена-1, однако выход октана-1 заметно увеличился (до 40 масс. %). При введении в КС9 лиганда РуН (КС10) наблюдается незначительное образование бутена-1 и гексена-1.

Основываясь на литературных данных [4] в КС11 ввели фосфорорганический лиганд PNP-типа (КС12 и КС13). Продуктом в КС является ПЭ, при этом с увеличением соотношения L:Cr выход ПЭ уменьшается.

Так же отмечено, что увеличение концентрации этилена в реакционной зоне путем повышения давления в реакторе приводит к ускорению реакции олигомеризации в начальный период и длительному квазистационарному периоду, в течение которого скорость олигомеризации снижается незначительно.

Изучение влияния температуры на кинетику олигомеризации этилена показало, что в данных КС период индукции не наблюдается и реакция олигомеризации начинается сразу после подачи  $Cr(acac)_3$ . При  $T > 40$  °С активность и селективность КС снижается.

### Литература

1. CA Pat. 2020509; Chem. Abstr., 1991, 116, 60189s.
2. US Pat. 5331070; Chem. Abstr., 1995, 122, 56808s.
3. US Pat. 5382738; Chem. Abstr., 1995, 122, 315359r.
4. Walsh R., Morgan D. H., Bollman A., Dixon J. T. // Appl. Catal., A. – 2006. – Vol. 306. – P. 184.

# ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭТИЛЕНА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ТРИС(2-ЭТИЛГЕКСАНОАТА) ХРОМА (+3)

И. А. Бабенко, П. Б. Дзюбко, А. И. Вильмс

Иркутский государственный университет  
Россия, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 126

Процесс селективной олигомеризации этилена известен как эффективный способ получения альфа-олефинов большей молекулярной массы, которые находят применение в качестве полупродуктов в химической промышленности или непосредственно в качестве целевого сырья в полимерной химии. В частности бутен-1, гексен-1, октен-1 полимеризационной степени чистоты востребованы как мономеры и сомономеры (с этиленом) в синтезе гомо- и сополимеров (линейного полиэтилена (ПЭ) средней и низкой плотности). В последнее время также возрастает спрос на олефиновые масла и продукты гидроформилирования альфа-олефинов (C<sub>4</sub>–C<sub>8</sub>) [1].

Единственным перспективным способом получения высших альфа-олефинов (C<sub>4</sub>–C<sub>8</sub>) полимеризационной степени чистоты является селективная олигомеризация этилена. Для этой цели, как правило, применяют растворимые трех- и более компонентные каталитические системы (КС), включающие комплексы «ранних» (IV и V группы) или «поздних» (VI и VIII группы) переходных металлов, стабилизирующие лиганды и алюминийорганические соединения. В дальнейшем происходит модификация таких комплексных катализаторов с целью увеличения активности и селективности по выходу индивидуальных высших альфа-олефинов [2; 3].

Среди большого числа растворимых катализаторов селективной олигомеризации этилена лидируют катализаторы на основе комплексов хрома (+3), которые характеризуются высокой селективностью превращения этилена в гексен-1 (не менее 85 масс. %) и высокой конверсией этилена в продукты реакции (до 99 %).

Анализ патентов, принадлежащих фирме Phillips Petroleum, показал, что одними из эффективных гомогенных комплексных катализаторов являются КС на основе Cr(2-ЕН)<sub>3</sub>, способные вести олигомеризацию этилена в гексен-1 с высокой селективностью и активностью, а также с минимальным образованием полимера [4; 5].

Несмотря на изобилие информации, практически отсутствуют данные, полученные с применением формально-кинетического метода анализа процесса. Технологическая перспективность осуществления процесса селективной олигомеризации этилена в гексен-1 обуславливается необходимостью поиска и исследования новых высокоактивных и селективных катализаторов, установления кинетических закономерностей процесса и выявления факторов, влияющих на каталитические свойства гомогенных систем олигомеризации этилена.

В связи с этим, в настоящей работе нами были изучены каталитические особенности превращения этилена в КС вида  $\text{Cr}(2\text{-EH})_3\text{-AlR}_3\text{-L}$ , где  $\text{L} = \text{бис}(\text{-}(\text{дифенилфосфино})\text{циклогексиламин}((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCy}))$ . Варьируя мольным соотношением добавляемых компонентов, нам удалось определить оптимальный химический состав гомогенного катализатора, под действием которого наблюдаются лучшие каталитические свойства в олигомеризации этилена.

### Литература

1. Forestiere A., Olivier-Bourbigou H., Saussine L. // Oil & Gas Sci. and Technol. Rev. IFR. – 2009. – Vol. 64. – P. 649–667.
2. Dixon J. T., Green M. J., Hess F. M., Morgan D. H. // J. Organomet. Chem. – 2004. – Vol. 689. – P. 3641–668.
3. Agapie T. // Coord. Chem. Rev. – 2011. – Vol. 255. – P. 861– 880.
4. Pat 2021410AA CA, IPC C08F 4/22. Process for olefin polymerization / W. K. Reagan; applicant Phillips Petroleum Company. – Appl. N 07/393354; filing date 18.07.90; publication date 11.02.91.
5. Pat 5856257 USA, IPC B01J 31/14. Olefin production / J. W. Freeman, J. L. Buster, R. D. Knudsen; applicant Phillips Petroleum Company. – Appl. N 08/857787; filing date 16.05.97; publication date 05.01.99.

# СИНТЕЗ АКРИЛОИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИФТОРХАЛКОНОВ

Е. А. Бородина, К. С. Шмуйлович

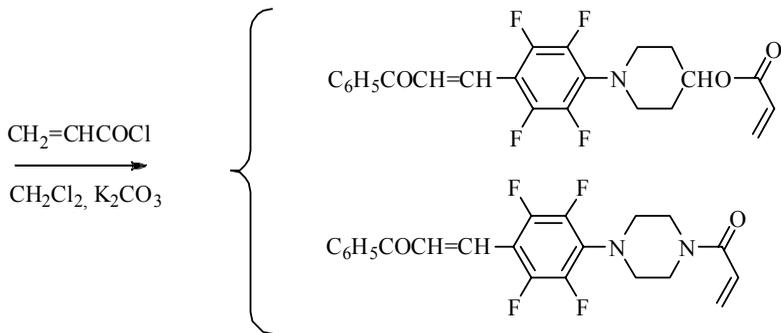
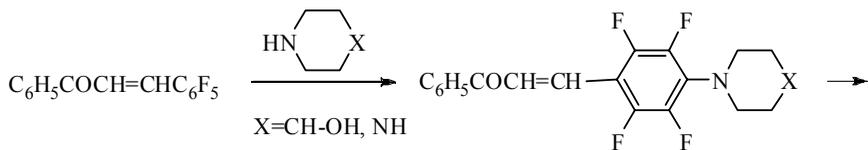
Новосибирский институт органической химии  
им. Н. Н. Ворожцова СО РАН  
Россия, 630090, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 9

Халконы – фотохимически активные соединения, способные вступать в реакцию фотоциклизации с участием двойной связи, что приводит к пространственной сшивке молекул. Это свойство халконов используют при создании фоторезистов [1]. Введение в молекулу халкона акрильных групп, способных к фотохимическим превращениям, расширяет практическое применение халконов в качестве мономеров в фотополимерных композициях. Известно, что более эффективными мономерами являются акриламиды, имеющие наилучшее соотношение между скоростями радикальной полимеризации мономера и гибели радикалов.

Полифторированные халконы, содержащие нуклеофильно подвижные атомы фтора, обладают широкими возможностями для функционализации [2]. Эти свойства использованы нами для получения акрилоильных производных аминокзамещенных полифторхалконов двухстадийным синтезом, включающим замещение фтора в перфторфенильных кольцах на остатки алициклических аминов (4-гидроксипиперидина и пиперазина) и их последующее акрилоилирование.

Нами показано, что взаимодействие полифторхалконов – пентафторбензальацетофенона, бензальпентафторацетофенона и декафторбензальацетофенона – с вышеуказанными аминами протекает различным образом. Так, реакция с 4-гидроксипиперидином в этаноле (кипячение) и ДМФА (20 °С) приводит только к замещению фтора с преимущественной *n*-ориентацией заместителя [3]. Пиперазин в тех же условиях дает трудно разделяемую смесь продуктов замещения и присоединения по Михаэлю, которую подвергали акрилоилированию без предварительного разделения.

Общая схема получения акрилатов и акрилоиламидов на примере исходного пентафторбензальацетофенона приведена ниже.



*Работа выполнена при поддержке грантом Правительства Новосибирской области на проведение НИОКР по теме «Разработка фотополимерного материала для голографической записи информации на запрещенных переходах красителя»*

### Литература

1. Моро У. Микролитография / У. Моро. – М. : Мир, 1990. – Т. 1. – 606 с.
2. Орлова Н. А., Майор Е. Ф., Герасимова Т. Н. // Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим. наук. – 1989. – Вып. 3. – С. 117–124.
3. Шмуйлович К. С., Орлова Н. А., Шелковников В. В. // Изв. АН. Сер. хим. – 2011. – № 8. – С. 1750.

## ТОЗИЛАТ АРАБИНОГАЛАКТАНА: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

А. С. Ганин<sup>1</sup>, Л. Е. Зеленков<sup>2</sup>, Б. Г. Сухов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Иркутский государственный университет  
Россия, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

<sup>2</sup> Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН  
Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1

Арабиногалактан (АГ) – уникальный полисахарид, получаемый главным образом из хвойных пород деревьев, состоящий из галактанового ядра и боковых цепей, представленных преимущественно галактозой и арабинозой. АГ обладает широкой биологической активностью. Изменяя структуру АГ и вводя фармакофорные группы, можно менять, дополнять и корректировать биологическую активность. Так как большая часть фармакофорных группировок имеет в своём составе основные атомы азота, один из наиболее удобных методов их внедрения – реакции нуклеофильного замещения в АГ. Последние с лёгкостью могут быть проведены с модифицированным «легко уходящими» группами АГ.

В докладе рассматриваются условия проведения реакции тозилрования АГ; влияние параметров проведения реакции (время, температура, концентрации реагентов, растворитель) на степень замещения гидроксильных групп; влияние степени замещения на характеристики получаемого модифицированного АГ.

Реакцию АГ с тозил хлоридом проводили в среде формамида (или ДМСО) в присутствии триэтиламина.

Отдельное внимание уделяется гидролизу тозилрованного АГ с обращением абсолютной конфигурации гидроксильных групп относительно исходного АГ.

Строение полученных продуктов устанавливалось методами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, УФ- и ИК-спектроскопии, и на основании данных элементного анализа.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-31610 мол\_а.*

# ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫЕ ФЕНОЛЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ НЕЖЕЛАТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ПИРОКОНДЕНСАТОВ ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛЕНА-ПРОПИЛЕНА

А. Ф. Гоготов<sup>1</sup>, Д. С. Руденко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН

Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Иркутский

государственный технический университет

Россия, 664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83

Полученные результаты по модификации КХФ показали, что этот тип фенолов работает как ингибитор эффективнее тогда, когда они приближаются к ряду пространственно затрудненных, поэтому следующим направлением исследований по разработке фенольных ингибиторов для пиролизных производств стало применение индивидуальных ПЗФ нового поколения – фенолов с объемными заместителями. Один из видов таких ПЗФ – терпенофенолы – разрабатываются в Институте химии Коми НЦ УрО РАН в.н.с. И. Ю. Чукичевой под руководством члена-корреспондента РАН А. В. Кучина. Структурный аналог ионола – диизоборнилкрезол (ДИБК) [1] и аналог третбутилпирокатехина (ТБПК) изоборнилпирокатехин (ИБПК) [2] проявили высокие ингибирующие свойства при испытаниях на пироконденсатах пиролизного, превосходящие свойства ионола и ТБПК. Очевидно, что за счет высокого экранирующего эффекта в отношении фенольного гидроксила (по сравнению с третбутильным у ионола и ТБПК) возрастает как стабильность образующегося феноксильного радикала, так и повышается растворимость применяемого ингибитора в неполярных пироконденсатах. Кроме того, при минимальных расходах ДИБК проявляет высокие ингибирующие свойства (> 40 %) в сравнении с ионолом.

Также были испытаны другие представители ПЗФ с объемными заместителями адамантил- и диадамантилфенолы, синтез которых осуществлен в Институте химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск) в.н.с. В. А. Соколенко и н.с. Н. М. Свирской [3; 4].

Таким образом, экспериментально установлено, что ПЗФ нового поколения – фенолы с объемными заместителями – проявляют более высокую ингибирующую активность по сравнению с ныне используемыми ингибиторами – ионолом и третбутилпирокатехином. Сравнение молекулярных масс новых ПЗФ и известных фенольных ингибиторов показывает, что эффективность предлагаемых соединений возрастает, несмотря на относительное снижение доли фенольной компоненты в молекуле производного.

Необходимо добавить, что представленные результаты были получены при активном участии аспирантов А. А. Левчука, До Тьем Тай (СРВ) при поддержке ОАО «Ангарский завод полимеров» (технический директор О. И. Баранов).

### Литература

1. Пат. 2375342 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 07 С 39/17 / Батура И. И. [и др.] ; заявители и патентообладатели ОАО Ангарский завод полимеров, Институт химии Коми НЦ УрО РАН. – № 2008102390/04 ; заявл. 22.01.08 ; опубл. БИ, № 34, 2009.
2. Пат. № 2387631 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 07 С 39/17 / Батура И. И. [и др.] ; заявители и патентообладатели ОАО Ангарский завод полимеров и Институт химии Коми НЦ УрО РАН. – № 2008121900/04 ; заявл. 30.05.2008 ; опубл. БИ, № 12, 2010.
3. Пат. № 2460714 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 07 С 39/17 / Гоготов А. Ф., До Т. Т., Соколенко В. А., Свирская Н. М., Руденко Д. С., Т. Т. Х. Дам ; заявитель и патентообладатель ИрГТУ. – № 2011126431/04 ; заявл. 27.06.2011 ; опубл. БИ, 2012, №20.
4. Пат. № 2460716 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 07 С 39/17 / Гоготов А. Ф., До Т. Т., Соколенко В. А., Свирская Н. М., Т. Т. Х. Дам ; заявитель и патентообладатель ИрГТУ. – № 2011127396/04 ; заявл. 04.07.2011 ; опубл. БИ, 2012, № 20.

# МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОКСОХИМИЧЕСКИЕ ФЕНОЛЫ В КАЧЕСТВЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ НЕЖЕЛАТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА И СТИРОЛА

А. Ф. Гоготов<sup>1</sup>, Д. С. Руденко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН  
Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Иркутский  
государственный технический университет  
Россия, 664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83

Процесс пиролиза нефтяных углеводородов сопровождается образованием мономеров – этилена и пропилена и более тяжелых олефинов, диолефинов и винилароматических соединений. Серьезной технологической проблемой при переработке продуктов пиролиза является нежелательная термополимеризация жидких продуктов пиролиза, что приводит к осаждению термополимеров на стенках оборудования. Как следствие, это приводит к сокращению межремонтного периода работы колонн, трубопроводов, кипятильников и т. д. Одним из вариантов снижения термополимеризации является ингибирование данного процесса. Наиболее доступным и распространенным классом ингибиторов являются соединения фенольного ряда. Фенольные соединения обладают рядом преимуществ перед другими классами ингибиторов: способностью эффективно работать как в отсутствии кислорода, так и в окислительных процессах. Среди фенолов широко представлены два класса соединений: 1) пространственно затрудненные фенолы (ПЗФ) и 2) техногенные – отходы различных производств, в первую очередь, коксохимические фенолы (КХФ). КХФ оказались практически вытесненными более эффективными, но и более дорогими ПЗФ, либо ингибиторами других классов, в основном композиционными на основе нитроксильных радикалов (НР). Однако опыт эксплуатации оборудования показал, что этот класс ингибиторов – НР – обладает рядом технологических недостатков, неустранимых в процессе их освоения.

КХФ представляют собой многокомпонентную смесь одно- и двухатомных фенолов, а также балласта – коксохимической смолы. Выделенная из смеси КХФ фракция двухатомных фенолов

«ПКФ», содержащая в основном соединения пирокатехина, а также представителей резорцина и гидрохинона, показала высокие ингибирующие и технологические свойства в производстве ЭП-300 [1]. Оказалось, что существенному улучшению технологических свойств фенолов и повышению их ингибирующей активности способствует фенолформальдегидная конденсация по новолачному типу [2] или окислительная конденсация обработкой персульфатами щелочных металлов [3].

Окислительная конденсация является энергосберегающей и эффективной, поскольку осуществляется простым смешением фенолов и окислителя. Также весьма эффективной оказалась двухстадийная окислительная конденсация КХФ, в результате которой был получен препарат МФС, в композиции с основанием Манниха показавший высокую конкурентноспособность как ингибитор для производства стирола [4].

Таким образом, экспериментально была показана возможность целенаправленной утилизации такого многотоннажного побочного продукта коксохимического производства как суммарные фенолы без их предварительного энергоемкого фракционирования.

### Литература

1. Пат. № 2127750, Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 07 С 7/20 / Новичихин Д. Н. [и др.] ; заявитель ОАО АНХК, патентообладатель ОАО АЗП. – № 97111239/04 ; заявл. 30.06.97 ; опубл. БИ, 1999, № 8, с. 391.
2. Пат. № 2265005, Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 07 С 7/20 / А. Ф. Гоготов, А. В. Иванова, С. В. Гусаров, В. К. Станкевич. Заявитель и патентообладатель ОАО АНХК, № 2003127932/04 заявл. 16.09.2003, опубл. БИ, 2005, №33. с.126.
3. Заявка 2009108233/04. Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 07 С 7/20 / Баранов О. И. [и др.] ; заявитель ОАО АЗП. – заявл 06.03.09 ; опубл., Б. И., 2010, № 26.
4. Пат. № 2290394, Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 07 С 7/20 / Гоготов А. Ф. [и др.] ; заявитель и патентообладатель ОАО АЗП. – № 2005120328/04 ; заявл. 29.06.2005 ; опубл. Б.И., 2006, № 36, с. 294.

# ПЕРВЫЙ СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2,4,10-ТРИОКСА-1,5,7-ТРИАЗА-3-БОРАДАМАНТАНОВ

И. С. Голованов, А. Ю. Сухоруков,  
С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН  
Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 47

Адамантаны, благодаря своим уникальным свойствам находят широкое применение в самых различных областях человеческой деятельности – медицине, материаловедении, пищевой промышленности, производстве полимеров и высокоэнергетических соединений. Синтезу и изучению производных адамантана посвящены тысячи научных публикаций и их количество непрерывно растет. Замена атомов углерода на гетероатомы открывает широкие возможности для направленной модификации свойств адамантанов и, соответственно, получения веществ и материалов с заданными характеристиками.

Нами впервые синтезированы представители нового класса гетероадамантанов – 2,4,10-триокса-1,5,7-триаза-3-борадаммантанов **1** – путем реакции трис-оксимов **2** с фенолборной кислотой (рис. 1).

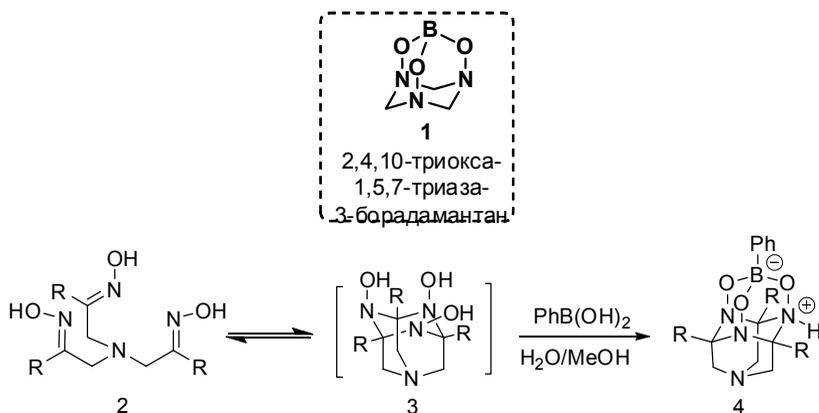


Рис. 1

Реакция протекает с трис-оксимами **2** способными к циклотримеризации в тетраазаадамантаны **3** [1; 2] и приводит к соответствующим диадаммантанам **4** с хорошими выходами.

Исходные трис-оксимы **2** были синтезированы по известной схеме [3], включающей в себя 2 стадии: получение N,N-бис(силокси)енаминов **6** из алифатических нитросоединений **5**, и последующую реакцию **6** с аммиаком (рис. 2):

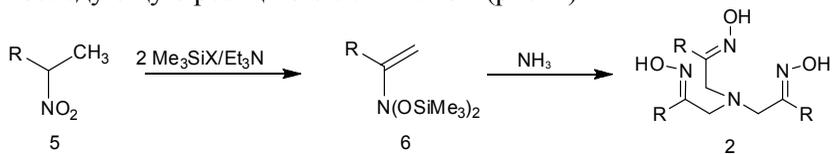
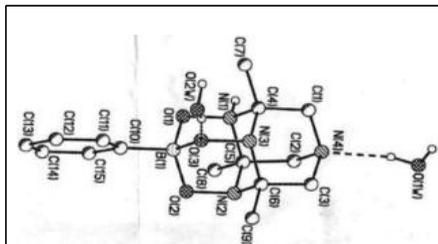


Рис. 2

Впервые полученные диадамантаны **4** были полностью охарактеризованы методами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения. Индивидуальность и чистота продуктов подтверждены результатами элементного анализа. Для одного из продуктов было выполнено рентгено-структурное исследование.



РСА диадамантана **4** (R = CH<sub>3</sub>)

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов МК-3918.2013.3 и программы РАН 8П.*

### Литература

1. Semakin A. N., Sukhorukov A. Yu., Lesiv A. V., Ioffe S. L., Lyssenko K. A., Nelyubina Y. V., Tartakovsky V. A. // *Org. Lett.* – 2009. – Vol. 11, N 18. – P. 4072–4075.
2. Semakin A. N., Sukhorukov A. Yu., Nelyubina Y. V., Ioffe S. L., Tartakovsky V. A. // *Synthesis.* – 2012. – P. 1095–1101.
3. Semakin A. N., Sukhorukov A. Yu., Ioffe S. L., Tartakovsky V. A. // *Synthesis.* – 2011. – P. 1403–1412.

# УЧАСТИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$

М. Д. Гоцко, В. В. Сараев

Иркутский государственный университет  
Россия, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

На сегодняшний день процессы димеризации и олигомеризации низших олефинов играют существенную роль в химической промышленности. Никелевые каталитические системы рассматриваются, как одни из наиболее перспективных систем для димеризации этилена и пропилена.

Изучена каталитическая система  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  в реакции олигомеризации этилена. Показано, что в отсутствии третичных фосфинов в системе протекает димеризация этилена с высокой селективностью по бутену-1 (55 %), что открывает пути создания атом-экономных «безлигандных» каталитических систем олигомеризации низших олефинов. Введение в систему третичных фосфинов активирует ее при атмосферном давлении этилена, при этом селективность по бутену-1 составляет около 74 %. На основании анализа продуктов превращения и данных ЭПР для формирующихся в системе комплексов никеля впервые предложен целостный механизм олигомеризации низших олефинов для каталитических никелькомплексных систем, содержащих катионные парамагнитные комплексы никеля. Предложенный механизм базируется на общепринятых ключевых стадиях каталитических реакций – металлоциклического механизма олигомеризации этилена и катионного механизма изомеризации активированного олефина, которые реализуются с участием комплексов  $\text{Ni}(\text{I})$  и  $\text{Ni}(\text{III})$ .

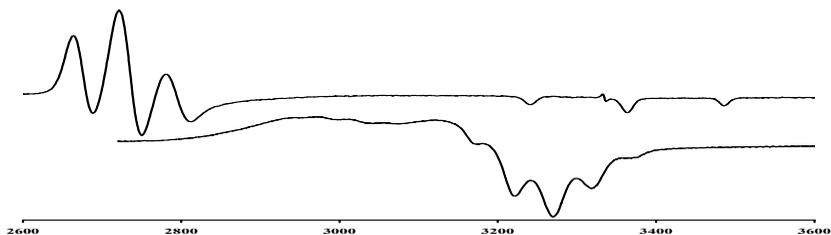


Рис. 1. Спектры ЭПР комплексов никеля:  
1 –  $\text{Ni}(\text{III})$ , 2 –  $\text{Ni}(\text{I})$   $[\text{Ni}(\text{P}(\text{Bu}_3)_4)^+\text{BF}_4^-]$ , толуол, 77 К

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 12-03-31379 от 12.09.2012 года и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (Соглашение № 14.В37.21.0802 от 31 августа 2012 г.).*

### Литература

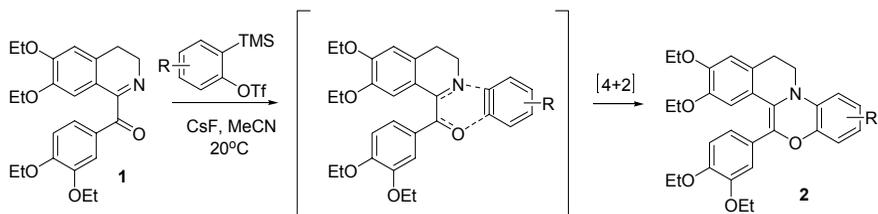
1. Бочарова В. В., Сараев В. В., Крайкивский П. Б., Матвеев Д. А. // Вестн. Иркут. гос. Техн. ун-та. – 2011. – Т. 50, № 3. – С. 85–91.
2. В. В. Сараев, П. Б. Крайкивский, Д. А. Матвеев, А. И. Вильмс, С. Н. Зелинский, К. Ламмертсма // Кинетика и катализ. – 2006. – Т. 47, № 5. – С. 722–727.
3. Ткач В. С., Грузных В. А., Мягмарсурэн Г., Белых Л. Б., Сараев В. В., Шмидт Ф. К. // Коорд. химия. – 1994. – Т. 20, № 8. – С. 618–621.
4. Kraikovskii P. B., Saraev V. V., Bocharova V. V., Matveev D. A., Petrovskii S. K., Gotsko M. D. // Catalysis Communications. – 2011. – Vol. 12, N 7. – P. 634–636.

## НЕОЖИДАННЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ (ГЕТЕРО)АННЕЛИРОВАННЫХ (ДИ) И ТЕТРАГИДРОПИРИДИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ ДЕГИДРОБЕНЗОЛА

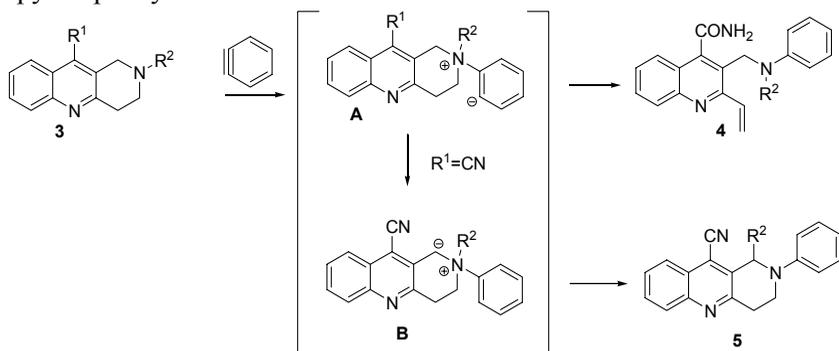
Н. И. Гуранова, А. В. Листратова, А. В. Варламов

Российский университет дружбы народов  
Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

Производные дегидробензола (арины) являются высоко реакционноспособными интермедиатами, строение которых было однозначно установлено уже около 60 лет назад [1]. Однако лишь в последние 15 лет химия аринов начала интенсивно развиваться, что, прежде всего, связано с разработкой новых эффективных методов их генерации. За эти годы были опубликованы десятки работ по использованию аринов в органическом синтезе, включая различные реакции циклоприсоединения, реакции включения и использование *in situ* генерируемых аринов в мультикомпонентных процессах [2]. Нами была изучена неописанная ранее реакция [4+2] циклоприсоединения производных 1-бензоилдигидроизохинолинов **1** к производным дегидробензола, приводящая с высоким выходом к образованию тетрациклических производных **2**.



Неожиданные результаты были получены при изучении реакционной способности производных дегидробензола с тетрагидробензоафтиридинами **3**. В зависимости от электроноакцепторного эффекта заместителя в положении 10 промежуточный цвиттер-ион **A** превращается либо в 2-винилхинолины **4** ( $R^1 = \text{CONH}_2$ , расщепление тетрагидропиридина по Гофману) либо в 1-алкил замещенные 2-фенилтетрагидронафтиридины **5** ( $R^1 = \text{CN}$ ), образование которых протекает через илд **B** и последующую перегруппировку Стивенса.



*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-31134 МОЛ\_A\_2012 и 11-03-00-64.*

## Литература

1. Roberts J. D. [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – Vol. 75. – P. 3290–3291.
2. Bhunia A. [et al.] // Chem. Soc. Rev. – 2012. – Vol. 41. – P. 3140–3152.

# СИНТЕЗ НОВОГО КЛАССА ЛИПОФИЛЬНЫХ ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ: АРЕНДИАЗОНИЙ ДОДЕЦИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ РЕАКЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ

О. А. Гусельникова

Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет  
Россия, 634050, Томск, пр. Ленина 30

Соли диазония хорошо известны как вещества, используемые в широком ряду синтетических превращений. Ароматические диазониевые соли являются одними из наиболее важных строительных блоков в классическом органическом синтезе и перспективными реагентами [1].

Большинство видов диазониевых солей растворимы в ряде полярных растворителей и не растворимы в неполярных органических растворителях, поэтому их свойства в данных средах не изучены. Известно, что анион, входящий в состав соли диазония, оказывает влияние на ее физические и химические свойства, поэтому с целью получения высоколипофильных ароматических солей диазония нашей научной группой был синтезирован ряд арендиазоний додецилбензолсульфонатов (АДБС). Полученные соединения представляют собой маслообразные вещества (рис. 1):

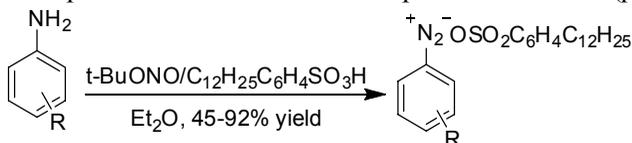


Рис. 1. Синтез арендиазоний додецилбензолсульфонатов

Установлено, что АДБС обладают относительной стабильностью при хранении и взрывобезопасностью при термическом разложении. АДБС в отличие от известных ароматических солей диазония растворяются как в растворителях высокой и средней полярности (ДМСО, спирты, кетоны, уксусная кислота, хлороформ), так и неполярных (гексан, бензол,  $\text{CCl}_4$ ) растворителях, т.е. они обладают амфифильными свойствами.

Благодаря липофильному характеру АДБС была осуществлена реакция гидродиазонирования в среде гексана (рис. 2):

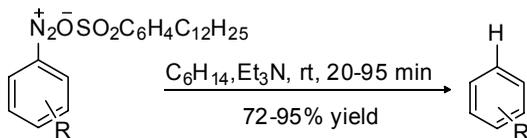


Рис. 2. Получение соответствующих аренов из АДБС

Данная реакция может стать универсальным и мягким способом восстановления ароматических аминов до соответствующих аренов, так как все известные на сегодняшний день методы восстановления ароматических солей диазония обладают существенными недостатками, основными из них является образование побочных продуктов реакции и неустойчивость субстратов под действием восстановительного агента.

Нами впервые было показано, что арендиазоний тозилаты способны арилировать бензол с высокими выходами в присутствии триэтиламина с высокими выходами (рис. 3):

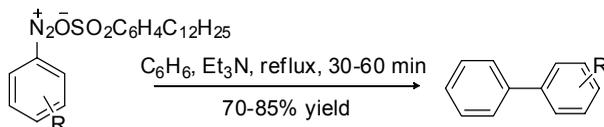


Рис. 3. Синтез несимметричных бифенилов с использованием АДБС

Впервые получены арендиазоний додецилбензолсульфонаты, обладающие новыми, уникальными для диазониевых солей свойствами. Исследование реакционной способности стабильных ароматических солей диазония представляются особенно важными, так как подобные соединения позволяют проводить широкий спектр дальнейших химических превращений для получения ценных веществ.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ мол а №12-03-31594\12 «Первые представители стабильных липофильных ароматических солей диазония: синтез, свойства и применение в органическом синтезе».*

### Литература

1. Mo F., Dong G., Zhong Y. // Org. Biomol. Chem. – 2013. – Vol. 11. – P. 1582–1591.

# МЕТОД СИНТЕЗА МОНО (6<sup>1</sup>-O-(4-ТОЛИЛСУЛЬФОНИЛ))- $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНА – КЛЮЧЕВОГО ИНТЕРМЕДИАТА ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Дам Дык Чунг<sup>1</sup>, Фам Суан Тхао<sup>1</sup>, В. В. Новокшенов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский

Иркутский государственный технический университет

Россия, 664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83

<sup>2</sup> Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН

Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1

$\beta$ -Циклодекстрин ( $\beta$ -CD) представляет собой макроциклический олигосахарид, состоящий из 7 фрагментов D-глюкопиранозы и напоминающий полый усеченный конус. Уникальная способность молекул циклодекстрина к комплексообразованию, построению супрамолекулярных структур и энзимоподобному действию в водных растворах привела к их широчайшему использованию. Например, использование циклодекстринов, как молекулярных реакторов заключается в возможном изменении результатов реакций, по сравнению с таковыми при проведении их в обычных растворителях. Модифицированные молекулы  $\beta$ -CD используют как имитаторы ферментов благодаря их замещенным функциональным группам, которые участвуют в молекулярном распознавании. Это же свойство модифицированных  $\beta$ -циклодекстринов используется для направленной доставки лекарств в организме человека и в аналитической химии, поскольку модифицированные циклодекстрины показывают большую энантиоселективность по сравнению с незамещенными циклодекстринами.

Моно (6<sup>1</sup>-O-(4-толилсульфонил))- $\beta$ -циклодекстрин (**2**) ( $\beta$ -CD-OTos) является важнейшим прекурсором для получения монозамещенных в положение 6 производных  $\beta$ -циклодекстрина и легко вступает в реакции нуклеофильного замещения тозильной группы разнообразными нуклеофилами с получением соответствующих функциональнозамещенных производных. Существующие в настоящее время методики синтеза  $\beta$ -CD-OTos (с *n*-толуолсульфохлаоридом в пиридине, в водной щелочи; через промежуточное образование комплекса с Cu<sup>2+</sup> или тозилированием  $\beta$ -циклодекстрина 1-(4-толилсульфонил)имидазолом) используют токсичные растворители, многостадийны, длительны и

энергоемки, а выход целевого продукта (обычно загрязненного побочными продуктами) варьируется от 11 до 48 %.

Предлагаемый нами метод синтеза моно (6<sup>1</sup>-O-(4-толилсульфо-нил))-β-циклодекстрина (**2**) является модифицированной методикой тозилрования β-CD *n*-толуолсульфохлоридом в водной щелочи с тщательно подобранными соотношением и концентрацией реагентов, температуры среды, времени проведения реакции (рис.).

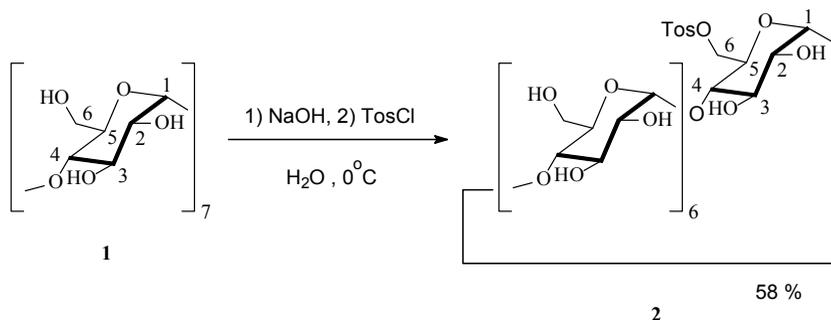


Рис.

По прошествии определенного времени реакционная смесь фильтруется от избытка *n*-толуолсульфохлорида, после чего целевой продукт **2** выделяется из реакционной среды подкислением до нейтральной среды. Повторное использование хлорангидрида *n*-толуолсульфокислоты, добавляемого в подщелоченный вновь фильтрат реакционной смеси (содержащего неизрасходованный β-циклодекстрин (**1**)) и подобранные оптимальные условия проведения реакции позволили поднять выход β-CD-OTos до 58 % с чистотой, не требующей дополнительной очистки продукта.

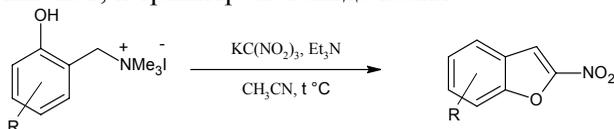
*Работа выполнена при финансовой поддержке Академии наук (междисциплинарные интеграционные проекты СО РАН и УрО РАН №1, СО РАН №85).*

# НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 2-НИТРОБЕНЗОФУРАНОВ

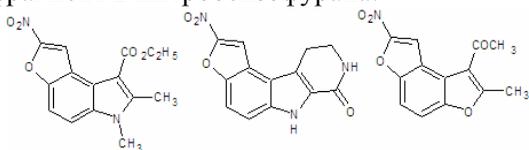
М. Р. Демидов, В. А. Осянин, Д. В. Осипов, Ю. Н. Климочкин

Самарский государственный технический университет  
Россия, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244

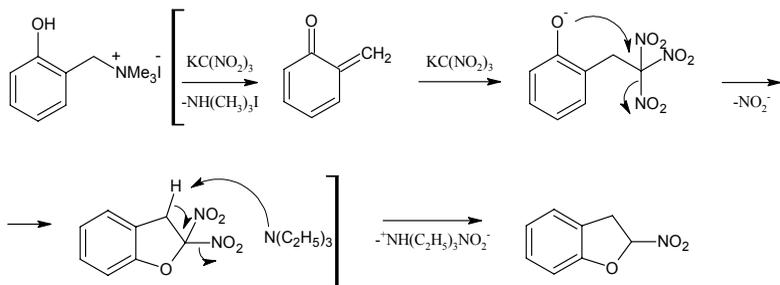
2-Нитробензофураны обладают антибактериальными, радиосенсибилизирующими, мутагенными свойствами. Набор методов синтеза этих соединений весьма ограничен. Мы предлагаем новый способ синтеза 2-нитробензофуранов из йодметилатов оснований Манниха, являющихся предшественниками о-метиленхинонов, и тринитрометанида калия:



В качестве предшественников были использованы также основания Манниха, диацетаты салициловых спиртов, о-(хлорметил)фенолы. Выход 2-нитробензофуранов достигает 80 %. Лучшие выходы наблюдаются при использовании четвертичных аммонийных солей, в то же время при использовании диацетатов салициловых спиртов продукты получаются с невысокими выходами. Синтезировали различные 2-нитробензофураны с донорными ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , 1-Ad,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ) и акцепторными ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{COCH}_3$ ,  $\text{CHO}$ , Br, Cl) заместителями в бензольном кольце, а также некоторые конденсированные системы, содержащие фрагмент 2-нитробензофурана:



Механизм процесса, по-видимому, включает генерирование высокореакционноспособных о-метиленхинонов, выступающих в роли акцепторов Михаэля в реакции с тринитрометанид-анионом. Последующее внутримолекулярное нуклеофильное замещение и элиминирование нитрит-иона приводит к образованию 2-нитробензофуранов:



Структуры синтезированных соединений подтверждены комплексом спектральных методов анализа.

## ГРАФТ-СОПОЛИМЕРЫ КРАХМАЛА И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ: ПРИГОТОВЛЕНИЕ МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ

М. В. Еделева<sup>1</sup>, Б. Канагатов<sup>1</sup>, В. К. Хлесткин<sup>2</sup>, Е. Г. Багрянская<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> ФГБУ Институт «Международный томографический центр» СО РАН  
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3а

<sup>2</sup> ООО «Наша Лаба», Россия, 630090, Новосибирск, ул. Инженерная, 20

<sup>3</sup> ФГБУ Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова,  
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 9

Современный мир невозможно представить без полимерных материалов. По оценкам, до 2010 г. в мире было использовано 30 млн т пластика [1]. Самое широкое применение получили пластики из сырья нефтяной промышленности. Потребление пластиков в мире растет, а количество нефтяного сырья при этом уменьшается – на сегодняшний день в мире разведано 95 % запасов нефти. Кроме истощения сырьевой базы использование синтетических пластиков приводит к образованию огромного количества мусора, который тысячи лет разлагается в природных условиях, а при разложении выделяет токсичные вещества [2]. Одним из путей выхода из данной ситуации является замена синтетических пластиков материалами на основе природного возобновляемого сырья.

Материалы на основе крахмала представляют собой новое поколение биопластиков. На рынке недавно было коммерциализовано несколько продуктов на основе термопластичного крахмала (ТПК).

Одним из недостатков пластиков на основе ТПК является хрупкость получаемых материалов. Для решения данной проблемы можно использовать подход приготовления блок-сополимеров крахмала и синтетических полимеров. Наличие в конечном материале блока синтетических полимеров облегчает пластификацию, изменяет его физические и химические свойства. А ковалентная связь между блоками различной природы не позволяет материалу расслаиваться.

В работе представлены результаты по синтезу блок-сополимеров на основе кукурузного крахмала и акриловой кислоты. Для получения графт-сополимера была выбрана методология радикальной полимеризации: полимеризация акриловой кислоты инициировалась в присутствии крахмала. Данный подход позволяет получать привитые полимеры [3].

Нами были подобраны оптимальные условия по концентрации реагентов, их соотношению, времени и температуре реакции для достижения высокого процента графтинга полиакриловой кислоты на крахмал без гидролитического разложения последнего. Эффективность модификации определялась методом гель-фильтрующей хроматографии фракций полученного блок-сополимера, растворимых в воде и в растворе щелочи. Было показано, что при относительном содержании акриловой кислоты больше 40 % наблюдается кислотный гидролиз крахмальной компоненты блок-сополимера. Оптимальным является 20–30 % содержание акриловой кислоты. Из синтезированных полимеров были получены пленки методом литья из суспензии на вращающуюся подложку. Изучены термические и механические свойства полученных пленок. Показано, что присутствие блока полиакриловой кислоты в полимере снижает как температуру желатинизации, так и температуру стеклования по сравнению с немодифицированным крахмалом. Исследование механических свойств пленок показало, что их прочность на разрыв составляет 3 МПа, что составляет 30 % от данного показателя для полиэтилена.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 12-03-1042а, 12-03-33010, гранта Президента Российской Федерации МК-1654.2013.3 и гранта фонда Бортника (программа С.Т.А.Р.Т. № 14907).*

### **Литература**

1. Halden R. U. // Annu. Rev. Public Health. – 2010. – Vol. 31. – P. 179–194.
2. T. Yamamoto, A. Yasuhara, H. Shiraishi, O. Nakasugi // Chemosphere. – 2001. – Vol. 42. – P. 415–418.
3. Bhattacharya B. N. A. // Prog. Polym. Sci. – 2004. – Vol. 29. – P. 767–814.

# СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫЕ ИМИДАЗОЛИНОВЫЕ НИТРОКСИДЫ – ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕДИАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ШИРОКОГО КРУГА МОНОМЕРОВ.

М. В. Еделева<sup>1</sup>, Д. А. Морозов<sup>2,3</sup>, Д. А. Пархоменко<sup>1,3</sup>,  
Б. Канагатов<sup>1,3</sup>, С. А. Добрынин<sup>2,3</sup>, И. А. Кирилук<sup>2</sup>,  
Е. Г. Багрянская<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ФГБУ Институт «Международный томографический центр» СО РАН  
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3а

<sup>2</sup> ФГБУ Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова,  
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9

<sup>3</sup> Новосибирский государственный университет  
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Радикальная полимеризация, контролируемая нитроксильными радикалами, (РКП) является современным методом получения высококачественных полимеров с уникальной структурой и низкой полидисперсностью. Данный вид полимеризации сочетает в себе простоту и технологичность обычной радикальной полимеризации, так как не требует высокой степени очистки реагентов, толерантна к большому количеству функциональных заместителей в мономерах и легко осуществима в том числе в промышленном масштабе. В тоже время, РКП позволяет получать макромолекулы сложной структуры (блок- и градиентные полимеры, привитые структуры, структуры типа дендримеров) с узким молекулярно-массовым распределением. Кроме того, возможно приготовление полимеров с заданной молекулярной массой. Решением кинетики РКП было показано, что протекание полимеризации в контролируемом режиме определяется соотношением констант гомолиза/реформации алкоксиаминов – аддуктов алкильных полимерных радикалов и нитроксидов. Кроме того, существенное влияние могут оказывать побочные реакции. В настоящее время продолжается синтез новых медиаторов полимеризации, обладающих различными свойствами.

В работе представлено применение имидазолиновых нитроксильных радикалов в качестве контролирующих агентов полимеризации различных мономеров (рис., а). Отличительной особенностью изучаемых нитроксидов является наличие стерически объемных заместителей в положениях 2 и 5 имидазолинового цикла. Представленные нитроксиды получены и использованы

оригинальной методики, основанной на реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения (рис., б) [1]. С использованием предложенного ранее метода [2] нами были измерены кинетические параметры гомолиза алкоксиаминов на основе изучаемых нитроксидов и определены вклады побочных реакций. Полученные данные по кинетике иницирования были использованы для оценки эффективности данных алкоксиаминов в качестве инициаторов полимеризации стирола, трет-бутил-акрилата и метилметакрилата (ММА) и выбраны оптимальные условия. Оценка осуществлена методом диаграмм Фишера. В оптимизированных условиях проведена контролируемая полимеризация ММА, инициируемая одним из изучаемых алкоксиаминов. Показан контролируемый режим до конверсии 55 %. Полученный макроалкоксиамин использован для иницирования полимеризации стирола. Получен блок-сополимерполи-стирол-β-метилметакрилат. Таким образом, полимеризация протекает в режиме «живых» цепей.

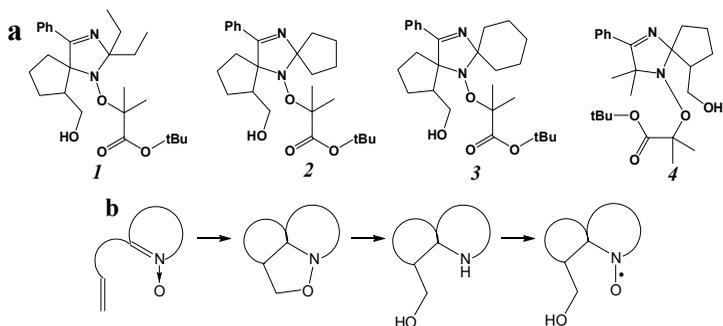


Рис. а – алкоксиамины, синтезированные в рамках работы;  
 б – принципиальная схема использования внутримолекулярного 1,3-диполярного циклоприсоединения для получения нитроксидов

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 12-03-1042а, 12-03-00737а, 12-03-33010) и Гранта Президента Российской Федерации МК-1654.2013.3.*

### Литература

1. Morozov D. A. [et al.] // Synthesis. – 2010. – Vol. 2010, N 02. – P. 343–348.
2. Edeleva M. V. [et al.] // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2009. – Vol. 47, N 23. – P. 6579–6595.

# СИНТЕЗ РЕДОКС-АКТИВНЫХ ПИРРОЛОВ НА ОСНОВЕ НОВОГО АЛЛЕНОВОГО СИНТОНА – ПРОПАДИЕНИЛОКСИМЕТИЛФЕРРОЦЕНА

О. В. Иноземцева<sup>1</sup>, О. А. Тарасова<sup>2</sup>,  
Н. А. Недоля<sup>2</sup>, Б. А. Трофимов<sup>2</sup>

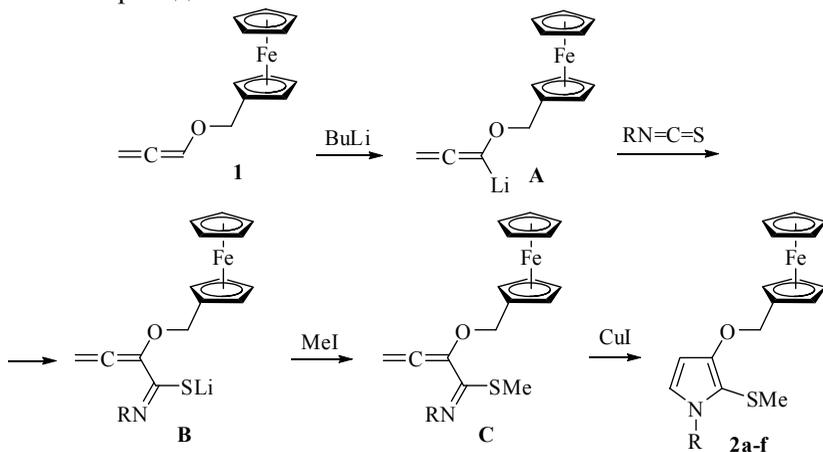
<sup>1</sup> Иркутский государственный университет  
Россия, 664033, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

<sup>2</sup> Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН  
Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1

Известно, что алленовые соединения и изотиоцианаты являются ключевыми строительными блоками в синтезе пирролов и других гетероциклов [1]. Так, реакция литиированного метоксиаллена с изотиоцианатами,  $\text{RN}=\text{C}=\text{S}$ , приводит к алленилимидо-тиоату,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{OMe})\text{C}(\text{SLi})=\text{NR}$ , который после алкилирования легко циклизуется в 1-R-2-(алкилсульфанил)-3-метоксипирролы в присутствии галогенидов одновалентной меди [1,2].

С целью получения редокс-активных пирролов в эту реакцию нами впервые был вовлечен новый алленовый синтон – пропададенилоксиметилферроцен (**1**), недавно синтезированный из доступного N,N-диметиламинометилферроцена и пропаргилового спирта в две препаративные стадии с выходом 80 %.

Синтез пирролов из аллена **1** и изотиоцианатов осуществляли по нижеприведенной схеме:



Условия проведения последовательно протекающих реакций следующие: 1) литирование аллена **1**: ТГФ-гексан, -100 ... -55 °С, 10 мин; 2) присоединение литиевого производного **A** к изотиоцианату: -50...-40 °С, 5 мин (R = Me); -30 °С, 20 мин (R = *i*-Pr, *c*-C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>, *c*-C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>); -45 °С, 15 мин (R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH=CH<sub>2</sub>); -65°С, 15 мин (R = Ph); 3) алкилирование интермедиата **B**: -80 ... -10 °С, 10 мин; 4) гетероциклизация азатриена **C** в пиррол **2**: 40–50 °С, 40 мин (CuI добавляли при -10 °С). Выходы пирролов **2** (%): **a** 55 (R = Me), **b** 44 (R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH=CH<sub>2</sub>), **c** 46 (R = *i*-Pr), **d** 23 (R = *c*-C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>), **e** 38 (R = *c*-C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>), **f** 43 (R = Ph). Строение ранее неизвестных пирролов **2a-f** подтверждено методами ЯМР, ИКС и масс-спектрометрии, состав – данными элементного анализа.

Планируется изучить окислительно-восстановительные свойства и пространственное строение синтезированных соединений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума СО РАН (Программа фундаментальных исследований Президиума РАН, Проект 8.17).*

### Литература

1. Brandsma L., Nedolya N. A. // Synthesis. – 2004. – N 5. – P. 735–745.
2. Nedolya N. A., Brandsma L., Tarasova O. A., Verkruisje H. D., Trofimov B. A. // Tetrahedron Lett. – 1998. – Vol. 39, N 16. – P. 2409–2410.

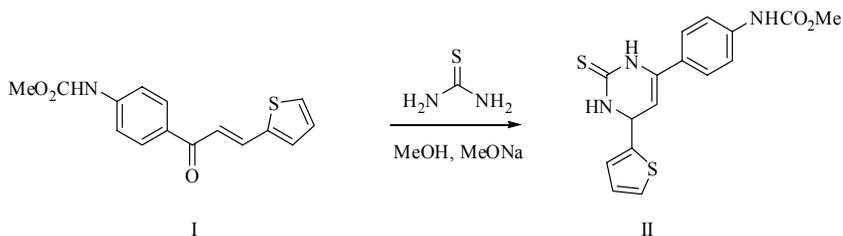
## ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ХАЛКОНОВ С ФЕНИЛКАРБАМАТНЫМ ФРАГМЕНТОМ

В. А. Ионова<sup>1</sup>, Н. Н. Степкина<sup>1</sup>,  
М. А. Мокляк<sup>1</sup>, С.И. Темирбулатова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Астраханский государственный университет  
Россия, 414000, Астрахань, пл. Шаумяна, 1

<sup>2</sup> Астраханская государственная медицинская академия  
Россия, 414000, Астрахань, ул. Бакинская, 121

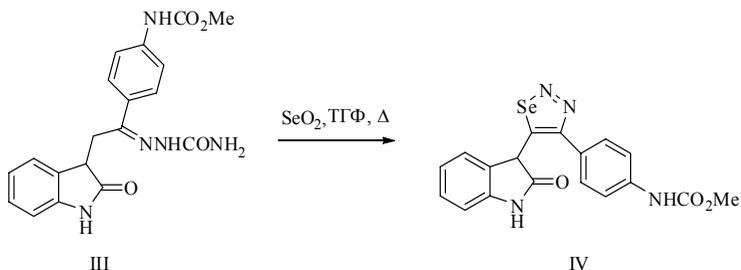
Конденсация халкона (**I**) с тиомочевинной в присутствии метоксида натрия при кипячении в метаноле приводит к получению метил N- {4-[6-(2-тиенил)-2-тиоксо-1,2,3,6-тетрагидро-4-пиридинил]фенил} карбамата (**II**) с выходом 74 %.



Структура соединения (II) подтверждена методами ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии.

Производные 1,2,3-селенадиазола играют важную роль в решении многих теоретических и практических вопросов органической химии [1], что обуславливает большой интерес исследователей к этим соединениям. Авторами работы получены 5-(2-нитро-1-арилпропил)-4-арил-1,2,3-селенадиазолы из 2-[4-нитро-1,3-диарилпентилиден]-1-гидразинкарбоксамидов [2].

Нами изучена возможность образования ядра 1,2,3-селенадиазола на основе семикарбазона метил *N*-{4-[2-(2-оксо-2,3-дигидро-1*H*-индол-3-ил)ацетил]фенил} карбамата (III). Метил *N*-{4-[2-(2-оксо-2,3-дигидро-1*H*-индол-3-ил)ацетил]фенил} карбамат, в свою очередь, был получен восстановлением халкона [3] дитионитом натрия в водно-диоксановой среде [4]. Семикарбазон (III) получали кипячением эквимольных количеств метил *N*-{4-[2-(2-оксо-2,3-дигидро-1*H*-индол-3-ил)ацетил]фенил} карбамата с гидрохлоридом семикарбазида в этаноле в течение 5 ч. Установлено, что нагревание при 60 °С эквимольной смеси семикарбазона (III) и порошкообразного диоксида селена в безводном тетрагидрофуране сопровождается гетероциклизацией с образованием метил *N*-{4-[5-(2-оксо-2,3-дигидро-1*H*-индол-3-ил)-1,2,3-селенадиазол-4-ил]фенил} карбамата (IV).



Структура соединения (IV) подтверждена методами ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  спектроскопии, в том числе методом НМВС. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  протон при  $\text{C}^3$  индолинонового фрагмента проявляется при 4,52 м. д. В спектре НМВС имеется кросс-пик, обусловленный дальним протон-углеродным взаимодействием этого протона с четвертичным атомом  $\text{C}^4$  1,2,3-селенадиазольного цикла, который в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  имеет  $\delta$  152,08 м. д.

*Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки РФ № 3.1205.2011.*

### Литература

1. Arsenyan P., Pudova O., Lukevics E. // Tetrahedron Lett. – 2002. – Vol. 43, N 27. – P. 4817–4819.
2. Saravanan S., Amuthavalli A., Muthusubramanian S. // Indian J. Chem. – 2009. – Vol. 48B, N 8. – P. 1144–1147.
3. Великородов А. В., Имашева Н. М., Куанчалиева А. К., Поддубный О. Ю. // ЖОрХ. – 2010. – Т. 46, № 7. – С. 975–979.
4. Куанчалиева А. К. Дис. ... канд. хим. наук. – Астрахань, 2011. – 148 с.

## О НОВОМ КОМПЛЕКСНОМ СОЕДИНЕНИИ Hg(II) С ПРОИЗВОДНЫМ БИСПИДИНОАЗА-14-КРАУН-4-ЭФИРА

В. Б. Кварталов<sup>1</sup>, В. И. Сокол<sup>2</sup>, Ф. Данде<sup>1</sup>,  
Н. М. Колядина<sup>1</sup>, В. В. Давыдов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Российский университет дружбы народов  
Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова  
Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 31

Ранее [1–3] мы сообщали о синтезе комплексных соединений хлоридов и перхлоратов Co(II), Cu(II), Zn(II) с биспидиноаза-14-краун-4-эфиром (L), структура которых была установлена методом РСА.

В данной работе представлено строение нового комплексного соединения [(L)HgCl<sub>2</sub>] (I), выделенного также в монокристаллическом состоянии. В комплексах Co(II) и Cu(II) молекула L является тетрадентатным лигандом, тогда как в комплексе I (рис., а), имеющим сходную структуру с комплексом цинка (II), L выполняет функцию N,N,N-тридентатного лиганда, а в координации с металлом участвуют только донорные центры заместителя кра-

ун-эфира – атомы азота N(3) и N(4) пиридиньных фрагментов и N(2) биспидина. Атом азота N(1) макроцикла в координации атомов Hg(II) и Zn(II) не участвует. В этом случае у атома Hg(II) формируется координационный полиэдр с пятью вершинами, геометрическая форма которого ближе всего к тетрагональной пирамиде (рис., б).

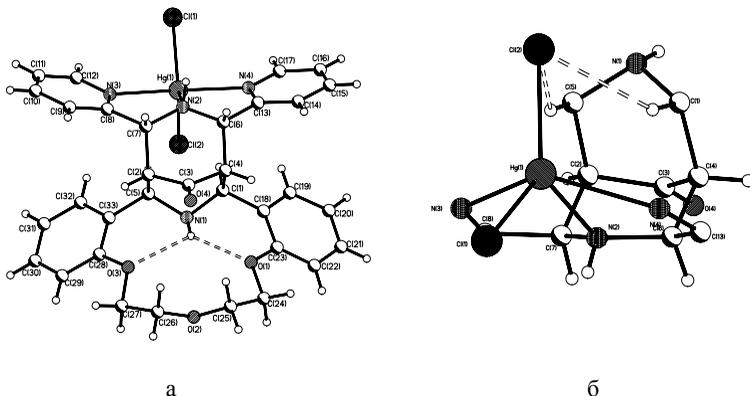


Рис. а – структура комплекса производного биспидиноза-14-краун-4-эфира с Hg(II); б – Координационный полиэдр комплекса производного биспидиноза-14-краун-4-эфира с Hg(II)

## Литература

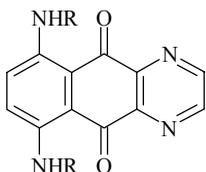
1. Сокол В. И., Колядина Н. М., Кварталов В. Б., Сергиенко В. С., Солдатенков А. Т., Давыдов В. В. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. – 2011. – № 10. – С. 2086–2088.
2. Кварталов В. Б., Сокол В. И., Колядина Н. М., Давыдов В. В., Сергиенко В. С. // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тез. докл. – Волгоград, 2011. – С. 234.
3. Убушаева Н. И., Данте Ф., Кварталов В. Б., Колядина Н. М., Коцюба В. Е. // Успехи синтеза и комплексообразования : тез. докл. 2-й Всерос. науч. конф. с междунар. участием. – М., 2012. – С. 36.

# СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ БЕНЗО[*b*]ФЕНАЗИН-6,11-ДИОН-12-ОКСИДОВ

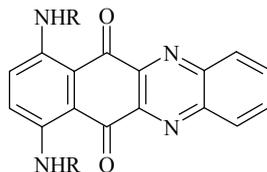
Н. В. Киселёва, Э. С. Лебедева, Ю. Г. Халявина, Т. И. Лаврикова

Красноярский государственный педагогический университет  
им. В. П. Астафьева  
Россия, 660049, Красноярск, ул. А. Лебедевой, 89

Полициклические азахиноны обладают различными видами биологической активности и перспективны для практического использования. Например, трициклические диазахиноны (I) проявляют высокую противораковую активность [1], тетрациклические бензо[*b*]феназин-6,11-дионы (II) и продукты их модификации исследуются на предмет их использования в качестве красителей [2].

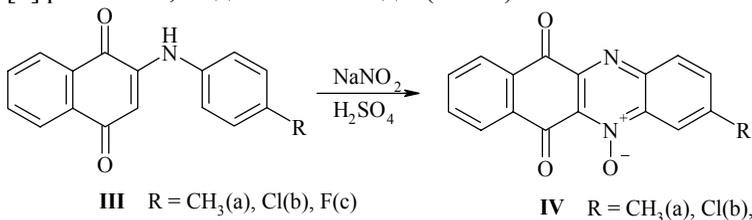


I

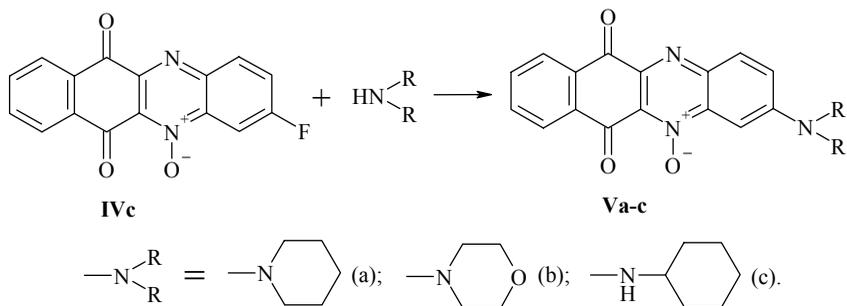


II

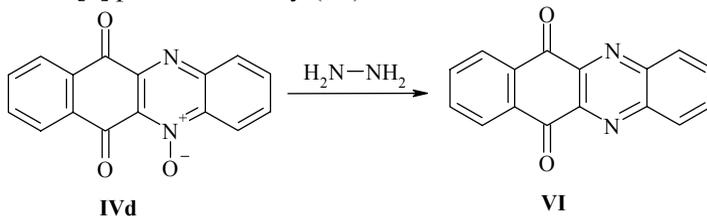
Нами найдено, что 2-ариламино-1,4-нафтохиноны (IIIа-с) при обработке нитрозилсерной кислотой превращаются в бензо[*b*]феназин-6,11-дион-12-оксиды (IVа-с):



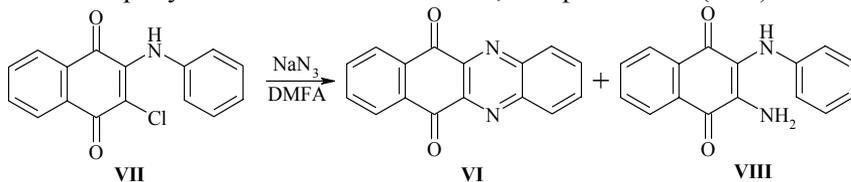
Соединения IVа-с получаются из аминохинонов IIIа-с с высоким выходом и пригодны для дальнейших модификаций. Так, 2-фторбензо[*b*]феназин-6,11-дион-12-оксид (IVс) содержит в молекуле атом фтора, склонный к нуклеофильному замещению. Мы установили, что феназин-N-оксид IVс легко вступает в реакции с алифатическими и циклическими аминами:



Феназин-N-оксиды IV могут быть восстановлены с образованием 6,11-бензо[b]феназинхинонов. Так, восстановление бензо[b]феназин-6,11-дион-12-оксида IVd гидразином приводит к 6,11-бензо[b]феназинхинону (VI) с выходом 90 %:



Заметим, что получение продукта VI по известной методике [3] из 2-анилино-3-хлор-1,4-нафтохинона и азида натрия осуществляется с выходом 60 % и сопровождается образованием побочного продукта 2-амино-3-анилино-1,4-нафтохинона (VIII):



Строение полученных соединений подтверждено физико-химическими методами анализа.

### Литература

1. Krapcho A. P., Gallagher C. E., Hammach A., Ellis M., Menta E., Oliva A. // *J. Heterocyclic Chem.* – 1997. – Vol. 34. – P. 27–32.
2. Nakazumi H., Kondo K., Kitao T. // *Synthesis.* – 1982. – Vol. 10. – P. 878–879.
3. VanAllan J. A., Reynolds G. A., Adel R. E. // *J. Org. Chem.* – 1962. – Vol. 28. – P. 520–524.



Строение полученных соединений подтверждено данными  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI) и элементным анализом.

*Работа выполнена при поддержке госконтракта Министерства образования и науки РФ № 02.527.11.0009.*

## **ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА АЛКАНОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ВЕРХНЕЧОНСКОЙ НЕФТИ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ**

А. А. Константинова, Е. Ф. Рохина

Иркутский государственный университет  
Россия, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Твердые углеводороды нефти – парафины, церезины, восковые продукты и композиции на их основе – применяются в различных отраслях народного хозяйства. Нефтяные парафины представляют собой сложную смесь преимущественно n-алканов разной молекулярной массы и применяются в качестве сырья для нефтехимии, в медицине, косметике, пищевой промышленности, при производстве пластичных смазок, в металлургии, радиотехнике, в шинной и текстильной промышленности, бытовой химии, свечном и спичечном производстве и ряде других отраслей. В зависимости от области применения парафины должны обладать совокупностью определенных свойств, обусловленной их составом. Существующие методы выделения углеводородов, даже при условии их интенсификации, не позволяют получать продукты заданного качества без последующей очистки.

Нами в качестве объекта исследования применена нефть Верхнечонского месторождения, расположенного на севере Иркутской области. Проведенными ранее исследованиями было установлено присутствие в этой нефти алкилароматических углеводородов, которые затрудняют выделение алканов. Эффективному разделению мешают также смолы и асфальтены, поэтому для уточнения углеводородного состава применили несколько методов: адсорбционную колоночную хроматографию, препаратив-

ную ТСХ, карбамидную депарафинизацию, селективную экстракцию. Состав выделенных алканов изучали методом ГЖХ.

Исходную нефть хроматографировали на силикагеле, выделяли гексановые элюаты, которые на втором этапе хроматографировали на другом адсорбенте – оксиде алюминия. Установлено, что разрешающая способность адсорбционного разделения с применением последовательно двухступенчатого хроматографирования повышается и позволяет получать фракции углеводородов более однородного состава, выход которых не превышал 27 %. Контроль за ходом разделения методом ТСХ показал, что элюаты после двухступенчатого разделения содержат кроме алканов алкилароматические углеводороды.

Для отделения алканов применили препаративную тонкослойную хроматографию на пластинах «Сорбфил». После хроматографирования компоненты элюировали из зон с  $R_f$  от 0,75 до 1,00 (проявляли в УФ) и после удаления растворителей определяли их выход, который составил 9,5–20,1 % в расчете на соответствующий элюат.

Способность n-алканов образовывать кристаллические комплексы с карбамидом используется для их выделения из нефтяных фракций, не содержащих смолы и асфальтены. Нами была проведена карбамидная депарафинизация гексановых элюатов. Установлено, что выделенные соединения представлены алканами, присутствие других углеводородов незначительно.

## **ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА НИТРИТОМ НАТРИЯ**

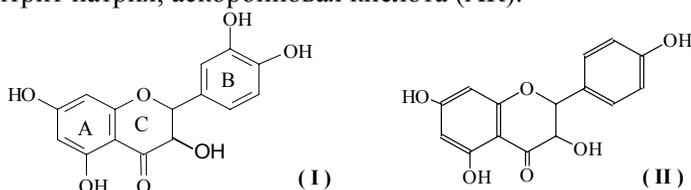
О. В. Кустова, Е. Е. Золотарева, Б. Н. Баженов

Иркутский государственный университет  
Россия, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 126

Кроме препаратов на основе дигидрокверцетина (ДКВ), созданы его лекарственные композиции с другими биологически активными соединениями: ДКВ +  $\beta$ -каротин, ДКВ + салициловая кислота. Наиболее перспективной из них является ДКВ + аскорбиновая кислота, в *результате чего биологическая активность этих веществ взаимно усиливается* [1].

Целью данной работы является исследование устойчивости ДКВ в условиях окисления, что может представлять интерес как для совершенствования промышленного выделения из растительного сырья, так и для создания комплексных препаратов на его основе.

Варьировали соотношение ДКВ, аскорбиновой кислоты и нитрита натрия, используемого в качестве окислителя. Анализ проводили методом ОФ ВЭЖХ: хроматограф НР 1050, колонка 4x150 мм, сорбент silasorb 8C<sub>18</sub>, элюент метанол : вода 40 : 60; аналитические длины волн определяемых компонентов: 290 нм – дигидрокверцетин (I), дигидрокемферол (II) и 260 нм – кверцетин (III), нитрит натрия, аскорбиновая кислота (АК).



Во всех проведённых экспериментах скорость окисления (I) и (II) была примерно одинаковой (о чём свидетельствует практически постоянное отношение их концентраций), несмотря на отсутствие пирокатехинового фрагмента в (II) (кольцо «В»), отвечающего, согласно [1], за антиоксидантную активность биофлавоноидов (рис.1).

В то же время, (I) расходуется больше, чем образуется (III), что предполагает возможность протекания иных путей окисления и требует дальнейшего изучения.

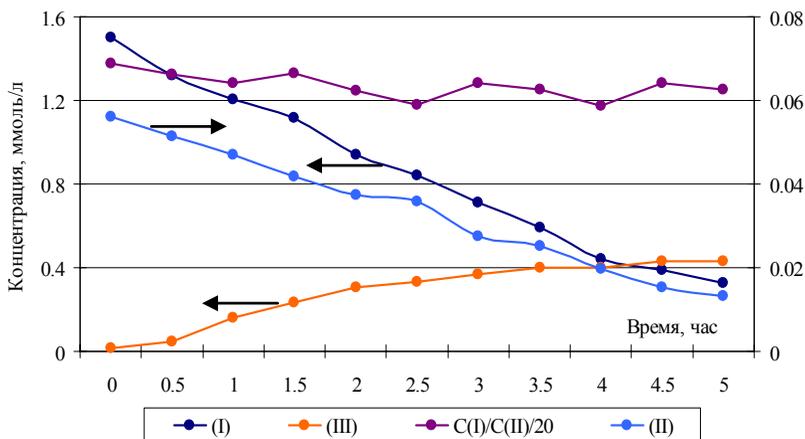


Рис. 1

При сравнении динамики окисления (I) и (I) + аскорбиновая кислота (рис. 2) очевидно защитное влияние АК в течение начального промежутка времени (30–60 мин).

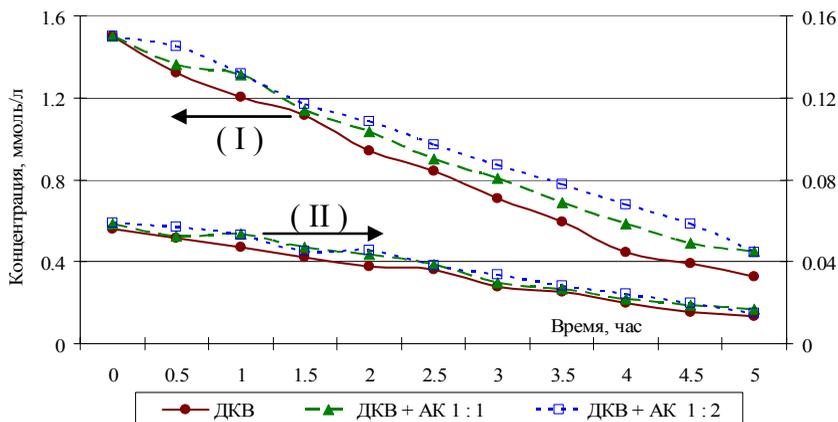


Рис. 2

## Литература

1. Плотников М. Б. Лекарственные препараты на основе диквертина / М. Б. Плотников, Н. А. Тюкавкина, Т. М. Плотникова. – Томск : Изд-во Том. ун-та, 2005. – 228 с.

## О СИНТЕЗЕ И НЕКОТОРЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ АДДУКТА ДИАЗОФЛУОРЕНА С ПРОПИНИЛ(ФЕНИЛ)СУЛЬФОНОМ

Ю. Ю. Мастерова, Е. А. Фролова, В. А. Васин

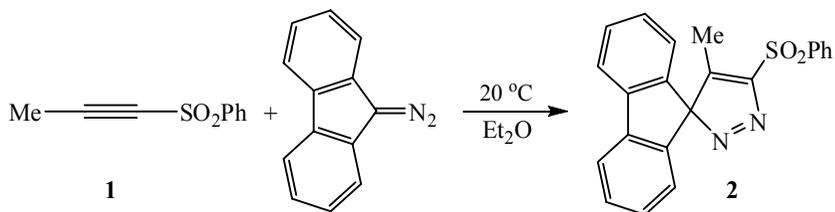
ФГБОУ ВПО «МГУ им. Н. П. Огарёва»  
Россия, Саранск, ул. Большевикская, 68

Известно, что этинилсульфоны проявляют высокую реакционную способность в качестве диполярофилов в реакциях [3+2]-циклоприсоединения [1]. При взаимодействии с диазометаном и монозамещенными диазометанами они образуют производные 1*H*-пиразола, а с дизамещенными диазометанами дают 3*H*-пиразолы. Если активированный ацетилен является несимметричным, может получиться два изомерных 3*H*-пиразола. Факторы, влияющие на региоселективность присоединения к таким ацетиленам, до конца не выявлены. Так, например, реакция ди-

фенилдиазометана с пропинил(фенил)сульфоном **1** даёт продукты присоединения по правилу и против правила Ауверса в соотношении 1:1,9. В то же время, в его реакции с диметилдиазометаном образуется исключительно продукт присоединения по правилу Ауверса [2].

Представлялось интересным изучить региохимию реакции ацетилена **1** с объёмным диазоалканом – 9-диазофлуореном, а также 1,5-сигматропные перегруппировки получаемых продуктов.

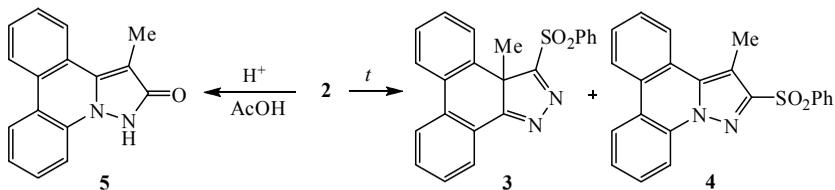
Взаимодействие соединения **1** с небольшим избытком 9-диазофлуорена осуществляли при 20 °С в диэтиловом эфире в течение 5 дней. Оно привело к единственному продукту, соответствующему циклоприсоединению по правилу Ауверса – спироциклическому 3*H*-пиразолу **2**, с выходом 68 %.



Для подтверждения региохимии присоединения был выполнен  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY-эксперимент, выявивший взаимодействие протонов метильной группы с близко расположенными протонами  $\text{H}^2$  и  $\text{H}^7$  флуоренильного остатка. При отнесении сигналов протонов использовали технику COSY-эксперимента.

Полученный региохимический результат можно объяснить преобладающим влиянием электронных факторов, поскольку при образовании переходного состояния плоская система 9-диазофлуорена, по-видимому, не создаёт серьёзных стерических затруднений, сближаясь с ацетиленовым субстратом в параллельных плоскостях.

При непродолжительном кипячении в этаноле (0,5 ч) соединение **2** превращается в 4*H*-пиразол **3**, а при кипячении в толуоле даёт смесь соединения **3** с 1*H*-пиразолом **4**. При выдерживании растворов соединений **2** и **3** в уксусной кислоте в присутствии каталитической добавки  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 20 °С в течение 3–4 дней был получен 3-метилпиразоло[1,5-*f*]фенантридин-2(1*H*)-он **5**.



Продукты **3** и **4** образуются при термоллизе *3H*-пиразола **2** в результате перегруппировки Ван-Альфена–Хюттеля [3], которая протекает как 1,5-сигматропный сдвиг заместителя в положении **3** по двум направлениям: либо в сторону атома углерода  $C^4$ , либо в сторону атома азота  $N^2$ . Мы нашли, что *1H*-пиразол **4** является термодинамически контролируемым продуктом реакции, а *4H*-пиразол **3** отвечает кинетическому контролю термической изомеризации. Подтверждением этому служит обнаруженная нами изомеризация соединения **3** в соединение **4** при кипячении в толуоле в течение 2 ч, которая, очевидно, происходит через обратимое образование пиразола **2**.

### Литература

1. Back T. G., Clary K. N., Gao D. // Chem. Rev. – 2010. – Vol. 110, N 8. – P. 4498–4553.
2. Guillerm G., L'Honoré A., Veniard L., Pourcelot G., Benaim J. // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1973. – N 9–10. – P. 2739–2746.
3. Hüttel R., K. Franke, H. Martin, J. Riedl // Chem. Ber. – 1960. – Bd. 93. – S. 1433–1446.

## РОЛЬ ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$ В РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,4-ДИОКСАНА И СТИРОЛА

Н. А. Медведева<sup>1</sup>, Р. Х. Юмагулова<sup>2</sup>, Л. Р. Якупова<sup>2</sup>,  
С. В. Колесов<sup>2</sup>, Р. Л. Сафиуллин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Башкирский государственный университет  
Россия, 450074, Уфа, ул. З. Валиди, 32

<sup>2</sup> ИОХ УНЦ РАН, Россия, 450054, Уфа, пр. Октября, 71

В литературе считается, «что радикалы инициатора, многократно присоединяясь к  $C_{60}$  с генерацией замещённых производных фуллерена, расходятся ещё на ранней стадии процесса» [1]. В стадии инициирования в радикально-цепном полимеризационном процессе вероятность взаимодействия фуллерена  $C_{60}$  с ради-

калом инициатора кажется очевидной, так как константа скорости реакции  $C_{60}$  с первичными радикалами значительно выше, чем константа скорости присоединения иницирующего радикала к мономеру. Для установления роли  $C_{60}$  в радикальных реакциях окисления и полимеризации изучили модельную систему в условиях жидкофазного окисления в атмосфере воздуха и кислорода. Исследование проводили на универсальной манометрической установке, в качестве субстрата применяли 1,4-диоксан и стирол, инициировали азо-бис-изобутиронитрилом и пероксидом бензоила при  $T = 60^\circ\text{C}$ . Цель работы: оценить роль фуллерена  $C_{60}$  в радикальных реакциях окисления и полимеризации 1,4-диоксана и стирола.

Экспериментальные данные обрабатывались методом, разработанным Денисовым Е. Т. [2]. Показали, что скорость окисления 1,4-диоксана не зависит от давления кислорода, поэтому при разных давлениях кислорода константа скорости ингибирования  $k_7$  имеет одинаковое значение  $2,46 \cdot 10^4$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, что относится и к величине стехиометрического коэффициента  $f = 2,7-3$ . В случае окисления стирола фуллерен  $C_{60}$  можно рассматривать как слабый ингибитор:  $k_7^{\text{взлх}} = 1,64 \cdot 10^3$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Скорость окисления стирола в атмосфере кислорода выше, чем в атмосфере воздуха, стехиометрический коэффициент обрыва радикалов стирола на молекуле фуллерена  $C_{60}$  1,8–2,1. Оценена эффективная константа скорости взаимодействия стирольного радикала с фуллереном  $C_{60}$   $k_8 = 1,1 \cdot 10^7$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, значение которой практически совпадает с данными авторов работы [3] для смеси фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

Полученные экспериментальные данные позволяют провести параллели между жидкофазным окислением и радикальной полимеризацией с участием фуллерена  $C_{60}$ :

#### *1. В реакции иницирования*

Константам скорости взаимодействия радикалов инициатора с фуллереном и с мономером (М) соответствуют значения  $10^7-10^9$  и  $10^3-10^5$ , но в условиях наших экспериментов концентрация  $C_{60}$  меньше на четыре порядка, чем содержание мономера, и на порядок меньше, чем концентрация инициатора (I). Отсюда следует, что нет особого преимущества для протекания реакции  $C_{60}$  с иницирующими радикалами, с которыми он взаимодействует наравне с мономером  $w_{C_{60}-I} = 10^4$  и  $w_{M-I} = 10^4-10^6$ , а в случае пероксида бензоила еще медленнее  $w_{C_{60}-I} = 10^1$ .

## *2. В реакции роста*

Согласно литературным данным фуллеренильный радикал может вести рост полимерной цепи, но отсутствуют сведения о константе скорости взаимодействия фуллеренильных радикалов с макрорадикалом. Считаем, что данная реакция мало вероятна.

## *3. В реакции обрыва*

В радикальной полимеризации константа скорости взаимодействия алкильного радикала с фуллереном  $\sim 10^7$ . Учитывая, что стехиометрический коэффициент равен  $f = 1,8-2,1$ , полагаем, что  $C_{60}$  участвует только в реакции обрыва и присоединяет только один или 2 макрорадикала.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (мероприятие 1.1), номер заявки 2012-1.1-12-000-1015-027, (соглашение 8444).*

## **Литература**

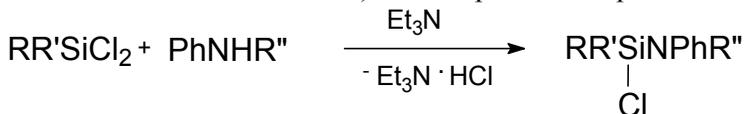
1. Krusic P. J., Wasserman E., Parkinson B. A. // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – Vol. 113. – P. 6274.
2. Денисов Е. Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1969. – № 2. – С. 328.
3. Zeynalov E. B., Magerramova M. Y., Ishenko N. Y. // Iranian polymer journal. – 2004. – Vol. 13. – P. 143.

# N-[ХЛОР(ДИОРГАНИЛ)СИЛИЛ]АНИЛИНЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А. Ю. Никонов

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН  
Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1

Изучено взаимодействие анилина и N-метиланилина с диорганилдихлорсиланами и найдены условия синтеза N-[хлор(диорганил)силил]анилинов **1а-м** (рис. 1); все соединения (за исключением соединения **1а**) синтезированы впервые.



**1а** R = R' = Me, R'' = H;

**1б** R = R' = Me, R'' = Me;

**1в** R = Me, R' = Ph, R'' = H;

**1г** R = Me, R' = Ph, R'' = Me;

**1д** R = Me, R' = Vinyl, R'' = H;

**1е** R = Me, R' = Vinyl, R'' = Me;

**1ж** R = Me, R' = ClCH<sub>2</sub>, R'' = H;

**1з** R = Me, R' = ClCH<sub>2</sub>, R'' = Me;

**1и** R = Me, R' = Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, R'' = H;

**1к** R = Me, R' = Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, R'' = Me;

**1л** R = R' = Ph, R'' = H;

**1м** R = R' = Ph, R'' = Me;

Рис. 1

Побочными продуктами этой реакции являются диорганилдиаминосиланы RR'Si(NPhR») – продукты замещения двух атомов хлора. Однако, при медленном прикапывании смеси анилина с триэтиламиноом к раствору силана и последующем многочасовом перемешивании при комнатной температуре, силаны **1а-м** образуются с выходом 30–65 %. В качестве растворителя использовались бензол и толуол. Строение синтезированных соединений доказано методом мультаядерной спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si, <sup>15</sup>N. Начато исследование синтетического потенциала

синтезированных полифункциональных N-([хлор(диорганил)силил]-анилинов. Их взаимодействие с водой, спиртами и аминами в присутствии акцептора хлористого водорода приводит к образованию продуктов замещения по атому хлора (рис. 2).

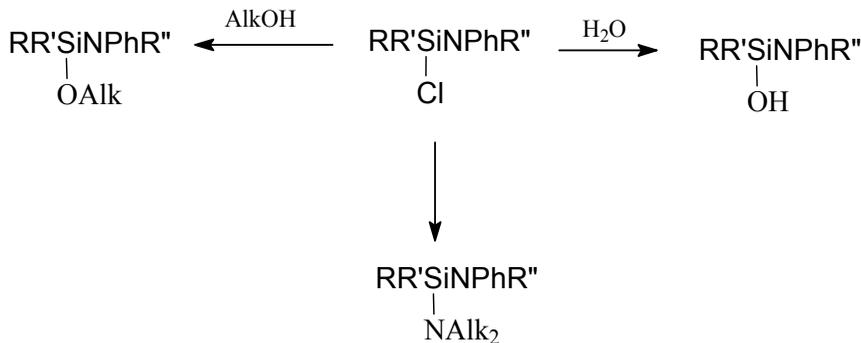


Рис. 2

## ПЕРВЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ 13,15a- ЭПОКСИИЗОИНДОЛО[1,2-c]ПИРРОЛО[1,2- a][1,4]БЕНЗОДИАЗЕПИН-12-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Д. Н. Орлова, В. П. Зайцев, Ф. И. Зубков, А. В. Варламов

Российский университет дружбы народов  
Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

Ранее нами сообщалось о синтезе 1-фурилпирроло[1,2-a]пиазинов и 1-фурилпирроло[1,2-a][1,4]дiazепинов и их синтетических возможностях в реакции тандемного ацилирования/внутримолекулярного циклоприсоединения с производными  $\alpha,\beta$ -непредельных кислот [1; 2] (рис. 1).

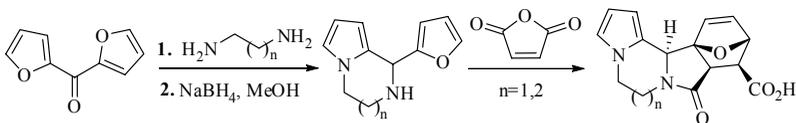


Рис. 1

С целью определения синтетических границ развиваемого нами подхода к получению эпоксиизоиндолонов, конденсированных с пирролопирозинным и пирролодiazепиновым фрагментами, представлялось интересным изучить поведение 4-фурилзамещенных бензопирролодiazепинов **3** в реакции с малеиновым ангидридом.

Необходимые для выполнения настоящего исследования бензопирролодiazепины **3a-c** были получены из амидов пирролизево́й кислоты **2a-c** кипячением в присутствии хлорокси фосфора, с последующим восстановлением цианоборгидридом натрия в метаноле (рис. 2). Их дальнейшее ацилирование малеиновым ангидридом сопровождается спонтанным *экзо*-[4+2]-циклоприсоединением *N*-малеинамидного фрагмента к фурильному заместителю [3; 4]. Эпоксиизоиндолодiazепинкарбоновые кислоты **4a-c** образуются в виде единственного диастереомера со средними выходами.

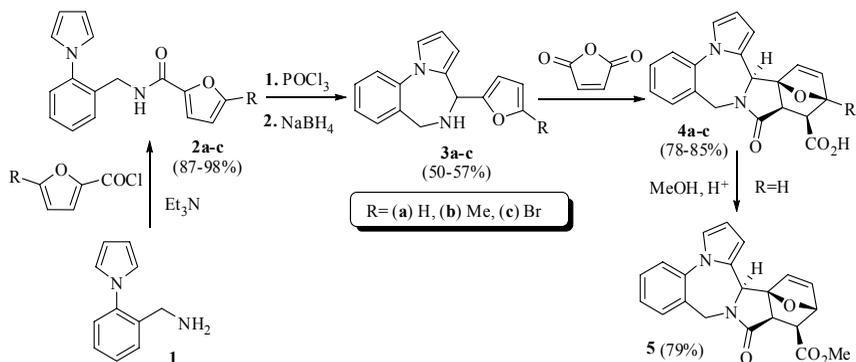


Рис. 2

Кипячением в метаноле с каталитическим количеством концентрированной серной кислоты соединение **4a** (R=H) было превращено в метиловый эфир (11aRS,12SR,13RS,15aSR,15bSR)-11-оксо-11,11a,12,13-тетрагидро-9*H*,15*bH*-13,15a-эпоксиизоиндоло[1,2-*c*]пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодiazепин-12-карбоновой кислоты **5**, пространственное строение которого доказано РСА.

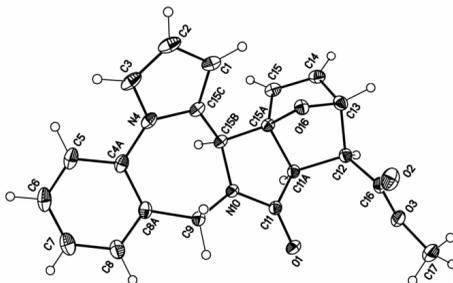


Рис. 3. Молекулярная структура эфира 5

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00105 а.*

### Литература

1. Airiyan I. K., Zubkov F. I., Varlamov A. V., Khrustalev V. N. // Current topics in organic chemistry: book of abstracts – Novosibirsk, 2011. – P. 88.
2. Toze F. A. A., Ayrian I. K., Nikitina E. V., Sorokina E. A., Khrustalev V. N./ Acta Cryst. Sect. E. – 2011. – Vol. E67. – P. o2852–2853.
3. Zubkov F. I., Ershova J. D., Orlova A. A., Zaytsev V. P., Nikitina E. V., Peregudov A. S., Gurbanov A. V., Borisov R. S., Khrustalev V. N., Maharramov A. M., Varlamov A. V. // Tetrahedron. – 2009. – Vol. 65. – P. 3789–3803.
4. Zubkov F. I., Airiyan I. K., Turchin K. F., Zaytsev V. P., Gurbanov A. V., Maharramov A. M., Khrustalev V. N., Peregudov A. S., Nikitina E. V., Varlamov A. V. // Synthesis. – 2009. – P. 4235–4256.

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОТОНИРОВАНИЯ И СТЕРИЧЕСКОЙ ЗАТРУДНЕННОСТИ НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА АТОМА ВОДОРОДА ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Д. А. Пархоменко<sup>1,2</sup>, М. В. Еделева<sup>1</sup>, В. Г. Киселев<sup>3</sup>,  
S. R. A. Marque<sup>4</sup>, Е. Г. Багрянская<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup> ФГБУ Институт «Международный томографический центр» СО РАН  
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3а

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет  
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

<sup>3</sup> ФГБУ Институт химической кинетики и горения СО РАН  
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Ржанова, 3

<sup>4</sup> Aix-Marseille Université, ICR-UMR7273

France, 13397, Marseille, Avenue Escadrille Normandie-Niemen, case 521

<sup>5</sup> ФГБУ Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова  
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 9

Радикальная контролируемая полимеризация в присутствии нитроксидов (РКП) является современным удобным способом получения узкодисперсных полимеров с заданной структурой в мягких реакционных условиях. Известно, что режим РКП определяется константами скорости гомолиза/реформации алкоксиамина – аддукта нитроксильного радикала и растущей полимерной цепи –  $k_d$  и  $k_c$ , и наличием побочных реакций при полимеризации. В недавних работах мы показали, что  $k_d$  и  $k_c$  можно обратимо изменять при протонировании функциональных групп алкоксиамина [1].

В настоящей работе проведено теоретическое исследование факторов, влияющих на гомолиз алкоксиаминов, – протонирование и протекание реакции переноса атома водорода. Ранее [2] нами было показано, что скорость протекания реакции переноса атома водорода как по радикальному, так и по внутримолекулярному механизму зависит от стерической затрудненности нитроксильного фрагмента алкоксиамина. Для более глубокого понимания природы эффекта были проведены квантово-химические расчеты направления реакции, геометрических параметров переходного состояния и реагентов и термодинамика внутримолекулярного переноса атома водорода методами теории функционала плотности (DFT). Было показано, что протекание реакции пере-

носа атома водорода определяется разностью переходного состояния для реакции гомолиза и переноса атома водорода.

Для более глубокого понимания механизма влияния протонирования на константу скорости гомолиза  $k_d$ , были проведены расчеты свободной энергии Гиббса реакций различных протонированных форм алкоксиаминов методами (DFT). Изменение рассчитанных значений энергии Гиббса реакции при последовательном протонировании алкоксиаминов согласуется с экспериментально наблюдаемыми тенденциями. Было установлено, что протонирование дестабилизирует нитроксильные радикалы и, напротив, стабилизирует алкильные радикалы, образующиеся в процессе гомолиза. Это, в свою очередь, приводит к увеличению энергии Гиббса реакции гомолиза протонированной формы алкоксиаминов по сравнению с депротонированной.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 12-03-1042а, 12-03-00737а, 12-03-33010) и Гранта Президента Российской Федерации МК-1654.2013.3.*

### **Литература**

1. Edeleva M. V. [et al.] // The Journal of Organic Chemistry. – 2011. – Vol. 76, № 14. – P. 5558–5573.
2. Edeleva M. V. [et al.] // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2009. – Vol. 47, N 23. – P. 6579–6595.

# IN SITU ОБРАЗОВАНИЕ НИТРОКСИЛЬНЫЙ РАДИКАЛОВ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ИМИДАЗОЛИНОВЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРОНОВ

Д. А. Пархоменко<sup>1,2</sup>, С. В. Никитин<sup>1,2</sup>, М. В. Еделева<sup>1</sup>,  
И. Ф. Журко<sup>3</sup>, И. А. Кирилюк<sup>3</sup>, Е. Г. Багрянская<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> ФГБУ Институт «Международный томографический центр» СО РАН  
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3а

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет  
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

<sup>3</sup> ФГБУ Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова,  
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 9

Радикальная контролируемая полимеризация в присутствии нитроксидов (РКП) является современным удобным способом получения узкодисперсных полимеров с заданной структурой в мягких реакционных условиях. Данный вид полимеризации сочетает в себе простоту и технологичность обычной радикальной полимеризации, так как не требует высокой степени очистки реагентов, толерантна к большому количеству функциональных заместителей в мономерах и легко осуществима в том числе в промышленном масштабе. В тоже время, РКП позволяет получать макромолекулы сложной структуры (блок- и градиентные полимеры, привитые структуры, структуры типа дендримеров) с узким молекулярно-массовым распределением. Кроме того, возможно приготовление полимеров с заданной молекулярной массой.

Нитроны являются предшественниками нитроксидов. Последние образуются при реакции нитронов с алкильными радикалами. Таким образом, при проведении радикальной полимеризации в присутствии нитронов *in situ* образуются нитроксиды, являющиеся медиаторами полимеризации [1]. Такие нитроксиды будут содержать полимерный заместитель. Нами был исследован ряд циклических имидазолиновых нитронов и оптимизированы условия полимеризации стирола в контролируемом режиме с образованием полистирола дисперсности 1,4. Образование нитроксида в реакционной смеси было доказано методом ЭПР: при изучении кинетики полимеризации методом ЭПР наблюдалось быстрое накопление нитроксида в реакционной смеси. Затем в течение полимеризации концентрация нитроксида оставалась по-

стоянной. Анализ спектра ЭПР образующегося радикала и хроматографический анализ полученного полимера позволили установить структуру получаемого нитроксила.

В дальнейшем полученный полимер будет использован в качестве инициатора полимеризации трет-бутил-акрилата для приготовления полимера структуры АБА.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-03-1042а, 12-03-00737а, 12-03-33010) и Гранта Президента Российской Федерации МК-1654.2013.3.*

### Литература

1. Grishin D. F. [et al.] // Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP and OMRP. – 2009. – P. 95–114.

## **НОВЫЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЁННЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ ТИПА «ПОЛИСАХАРИД – ВЫСОКОПОЛИСОПРЯЖЁННОЕ ЗВЕНО» ЗАДАВАЕМОЙ МОРФОЛОГИИ И ГИБРИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

И. Г. Перетяцько<sup>1</sup>, Л. Е. Зеленков<sup>2</sup>, Б. Г. Сухов<sup>2</sup>

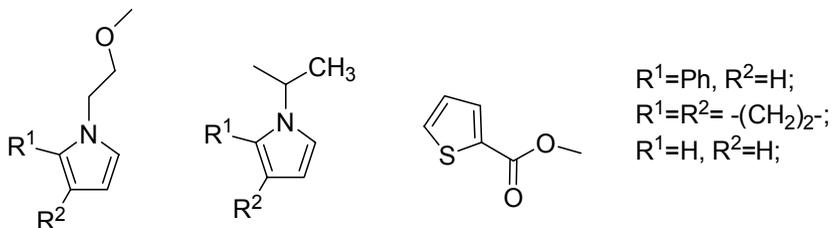
<sup>1</sup> Иркутский государственный университет  
Россия, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

<sup>2</sup> Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН  
Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1

Органические полисопряженные электропроводящие полимеры рассматриваются в настоящее время как одна из прорывных областей высоких технологий (Нобелевская премия 2000 г., Х. Широкава, А. Макдайрмид и А. Хигер). Однако главными недостатками этих полупроводников до сих пор остаются чувствительность к кислороду воздуха, плохая растворимость, хрупкость, низкие механо-физические свойства, слабая адгезия. Синергетическое сочетание свойств полисахаридов (лишённых этих недостатков) и полисопряженных гетероциклических полимеров может значительно снизить или принципиально устранить перечисленные недостатки и усилить достоинства этих важнейших классов полимеров, придать биodeградируемость, биосовместимость и регулируемую растворимость (в том числе в воде).

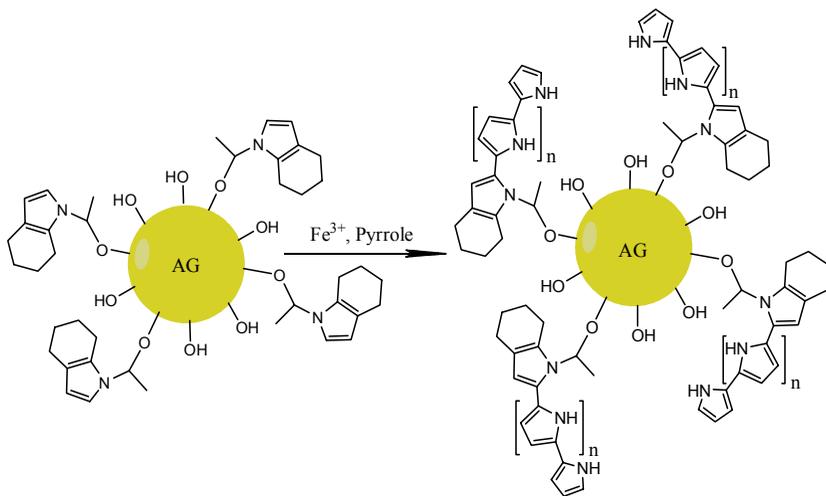
В работе рассматриваются пути получения гиперразветвленных полисахарид-высокополисопряженных функциональных гетероциклических полимеров (и их нанокомпозитов с серебром, золотом, палладием) на примере арабиногалактана (АГ).

Рассматривается несколько типов прививаемых к АГ «якорных точек роста», их структурные и реакционные особенности.



Обсуждается влияние длины полисопряженного фрагмента на растворимость получаемых блок-сополимеров и их электропроводящие свойства.

Особое внимание уделяется в работе методам исследования и доказательства строения получаемых блок-сополимеров и их гибридных нанокомпозитов.



*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-31610 мол. а.*

# УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 3-НИТРОФОРМАЗАНОВ

П. В. Петунин

Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет  
Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 30

Формазаны и их производные известны уже более века, но сфера их применения до недавнего времени была достаточно мала. Но с момента открытия топографического тетразольного метода Г. Лаконом [1] интерес к ним значительно возрос. В настоящее время формазаны применяются как лиганды в металлоорганической химии [2], цитологии [3], тонком органическом синтезе [4] и т. д.

Одним из классических методов синтеза формазанов является взаимодействие ароматических солей диазония с соединениями, содержащими активную метиленовую или метиновую группы. При этом получают симметричные 1,3,5-замещенные формазаны.

В рамках нашего исследования изучался синтез симметричных 1,5-арилзамещенных 3-нитроформазанов. В классическом синтезе используются нестабильные и взрывоопасные арендиазоний хлориды, в качестве соединения с активной метильной группой выступает нитрометан, для создания оптимального значения рН используются NaOH или NaOAc [2; 5]. При этом описаны в литературе в основном формазаны, имеющие электронодонорные заместители в бензольном кольце.

Для синтеза формазанов нами были применены арендиазоний тозилаты (АДТ), отличающиеся стабильностью, взрывобезопасностью и хорошей растворимостью в полярных растворителях [6]. Для поддержания рН среды нами была использована смесь водного раствора ацетата натрия и уксусной кислоты. Её достаточно для активирования С-Н связи в нитрометане, но она недостаточно основна для образования диазотатов, что позволило избежать образования побочных продуктов.

Реакция проводилась по следующей схеме (рис.):

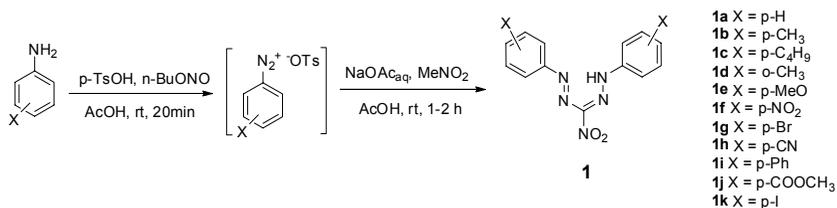


Рис. Схема синтеза 3-нитроформазанов

В результате нами были получены различные 3-нитроформазаны **1**, содержащие как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители в бензольном кольце, что показывает общий характер данной реакции. Выходы соответствующих 3-нитроформазанов и их температуры плавления показаны в таблице (табл.).

Таблица

Результаты синтеза 3-нитроформазанов

| Соединение | Выход по<br>исходному<br>амину | T <sub>пл</sub> , °C | Соединение | Выход по<br>исходному<br>амину | T <sub>пл</sub> , °C |
|------------|--------------------------------|----------------------|------------|--------------------------------|----------------------|
| 1a         | 61                             | 153                  | 1g         | 75                             | 194                  |
| 1b         | 44                             | 179                  | 1h         | 86                             | 205                  |
| 1c         | 49                             | 116                  | 1i         | 62                             | 185                  |
| 1d         | 41                             | 142                  | 1j         | 49                             | 193                  |
| 1e         | 45                             | 173                  | 1k         | 56                             | 190                  |
| 1f         | 74                             | 207                  |            |                                |                      |

В результате работы были получены и охарактеризованы 11 различных 3-нитроформазанов, формазаны 1h, 1j синтезированы впервые и не встречаются в литературе.

*Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ 12-03-31594 мол\_а.*

### Литература

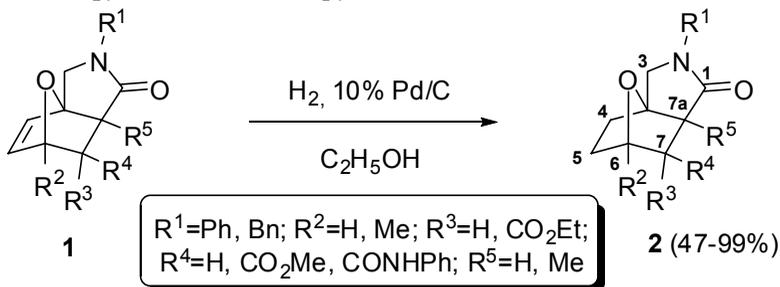
1. Lakon G. // Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft. – 1942. – Vol. 60. – P. 299–305.
2. Gilroy J. B., Otieno P. O., Ferguson M. J., McDonald R., Hicks R. G. // Inorg. Chem. – 2008. – Vol. 47. – P. 1279–1286.
3. Kaprelyants A. S., Kell D. B. // Journal of Microbiological Methods. – 1993. – Vol. 17, Issue 2. – P. 115–122.
4. Elwahy A. H. M., Abbas A. A. // Tetrahedron Lett. – 2006. – Vol. 47, Issue 8. – P. 1303–1306.
5. Hubbard D. M., Scot E. W. // J. Am. Chem. Soc. – 1943. – Vol. 65. – P. 2390–2393.
6. Filimonov V. D., Trusova M. E., Postnikov P. S., Krasnokutskaya E. A., Lee Y. M., Hwang H. Y., Kim H., Chi Ki-Whan // Org. Lett. – 2008. – Vol. 10, N 18. – P. 3961–3964.

# ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ КРАТНОЙ СВЯЗИ В 7-ОКСАБИЦИКЛО[2,2,1]ГЕПТЕНАХ

Е. С. Пузикова, Д. Ф. Мерцалов, М. Г. Горбачева, В. П. Зайцев

Российский университет дружбы народов  
Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

7-Оксабицикло[2.2.1]гептены, сочленённые с пирролидоновым кольцом – продукты tandemного ацилирования/внутримолекулярного циклоприсоединения остатка  $\alpha,\beta$ -непредельной кислоты к фурфуриламину фрагменту – являются удобными синтонами для органического синтеза. Они легко ароматизируются в кислой и щелочной средах [1; 2], окисляются до диолов и диэпоксидов [3; 4], а под действием электрофилов происходит раскрытие кислородного мостика [5]. В настоящей работе нами показана возможность прямого гидрирования двойной связи оксабициклогептенового фрагмента без затрагивания остальных функциональных групп.



Различные оксоэпоксиизоиндолоны **1** были успешно восстановлены током водорода в проточном гидрирующем реакторе H-Cube Pro, при этом ни амидные, ни сложноэфирные группы в процессе реакции не реагируют. Нами оптимизирован процесс гидрирования по растворителю и катализатору (оптимальные условия проведения синтеза:  $H_2$ , 10 % Pd/C, спирт, комнатная температура, атмосферное давление, скорость потока 1 мл/мин). Все пергидроэпоксиизоиндолоны **2** получены с хорошими выходами в виде бесцветных, хорошо сформированных кристаллов или вязких, стеклообразных масел. Их строение доказано с помощью методов ЯМР  $^1H$ , ЯМР  $^{13}C$ , ИК спектроскопии и масс-спектрометрии.

### Литература

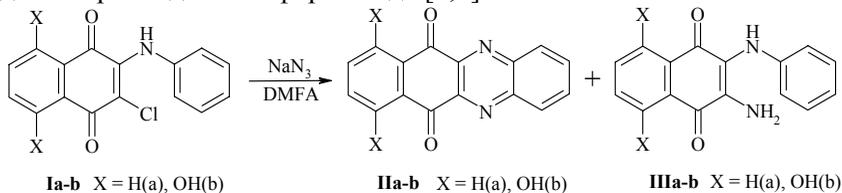
1. Zubkov F. I., Airiyan I. K., Ershova J. D., Galeev T. R., Zaytsev V. P., Nikitina E. V., Varlamov A. V. // RSC Advances. – 2012. – N 2. – P. 4103–4109.
2. Зайцев В. П., Михайлова Н. М., Айриян И. К., Галкина Е. В., Голубев В. Д., Никитина Е. В., Зубков Ф. И., Варламов А. В. // Химия гетероцикл. соединений. – 2012. – № 3. – С. 538–548.
3. Zubkov F. I., Zaytsev V. P., Nikitina E. V., Khrustalev V. N., Gozun S. V., Boltukhina E. V., Varlamov A. V. // Tetrahedron. – 2011. – N 67. –P. 9148–9163.
4. Зубков Ф. И., Зайцев В. П., Айриян И. К., Голубев В. Д., Пузикова Е. С., Сорокина Е. А., Никитина Е. В., Варламов А. В. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. – 2012. – № 3. – С. 598–603.
5. Зубков Ф. И., Зайцев В. П., Пузикова Е. С., Никитина Е. В., Хрусталёв В. Н., Новиков Р. А., Варламов А. В. // Химия гетероцикл. соединений. – 2012. – № 3. – С. 549–560.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФТОРПРОИЗВОДНЫХ 6,11-БЕНЗО[*b*]ФЕНАЗИНХИНОНОВ

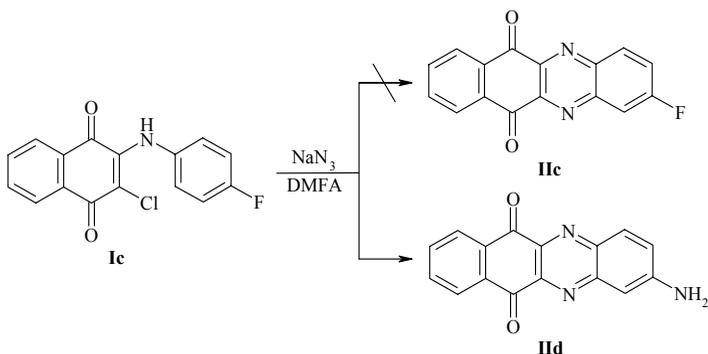
Х. А. Рзалы, Ю. Г. Халявина, Л. М. Горностаев

Красноярский государственный педагогический  
университет им. В. П. Астафьева  
Россия, 660049, Красноярск, ул. А. Лебедевой, 89

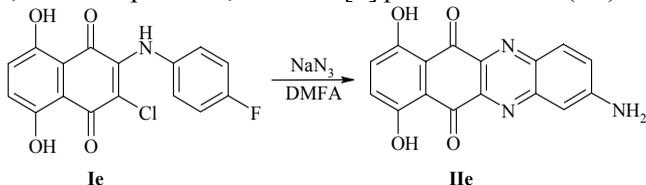
Известно, что 6,11-бензо[*b*]феназинхиноны (II) можно получить обработкой 2-ариламино-3-хлор-1,4-нафтохинонов (I) азидом натрия в диметилформамиде [1,2].



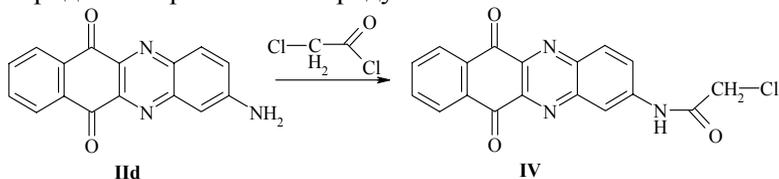
Нами установлено, что 2-(4-фторанилино)-3-хлор-1,4-нафтохинон (Ic) реагирует с азидом натрия, однако вместо ожидаемого продукта (IIc) образуется 2-амино-6,11-бензо[*b*]феназинхинон (IIId):



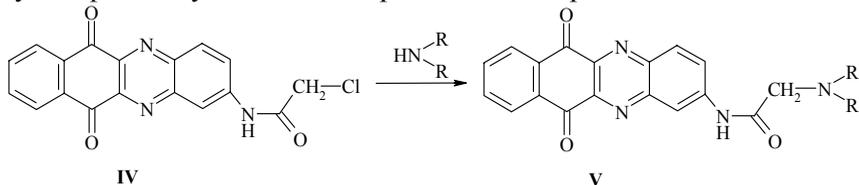
Подобным образом *para*-фторпроизводное 2-анилино-3-хлор-5,8-дигидрокси-1,4-нафтохинона (Ie) циклизуется в 2-амино-7,10-дигидрокси-6,11-бензо[*b*]феназинхинон (IIe):



Соединение IId образуется из аминохинона Ic с выходом 90 % и может быть подвергнуто дальнейшей модификаций. Мы установили, что феназинхинон IId вступает в реакцию с хлорацетилхлоридом с образованием продукта IV:



Соединение IV содержит в молекуле атом хлора, способный к нуклеофильному замещению в реакциях со вторичными аминами:



Строение синтезированных продуктов подтверждено физико-химическими методами анализа.

## Литература

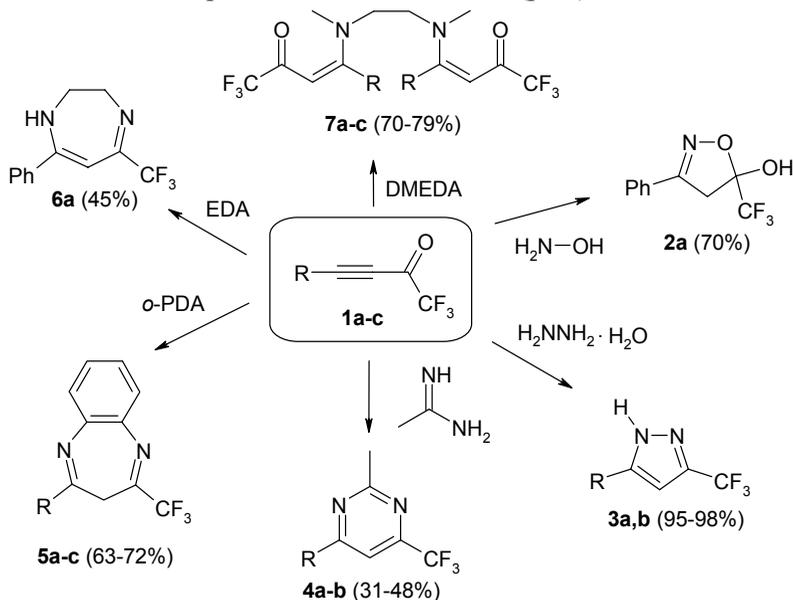
1. VanAllan J. A., Reynolds G. A., Adel R. E. // J. Org. Chem. – 1962. – Vol. 28. – P. 520–524.
2. Nakazumi H., Kondo K., Kitao T. // Synthesis. – 1982. – Vol. 10. – P. 878–879.

## ТРИФТОРМЕТИЛ(АЛКИНИЛ)КЕТОНЫ В РЕАКЦИЯХ С БИНУКЛЕОФИЛАМИ

А. Р. Романов

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН  
Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1

Всё возрастающий интерес к фторированным азотсодержащим гетероциклам обусловлен широким спектром их биологической активности. Наиболее привлекательным методом синтеза этих соединений является синтонный подход, использующий уже готовые  $\text{CF}_3$ -содержащие строительные блоки. Нами изучена реакция трифторметил(алкинил)кетонов **1a-c** с различными N,N- и N,O-бидентатными нуклеофилами и найдены оптимальные условия создания гетероциклической системы (рис.).



R = Ph (a), *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (b), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (c)

Рис.

Варьируя природу используемого нуклеофильного реагента, мы получили трифторметилированные производные изоксазола (2), пиразола (3), пиримидина (4) и 1,4-дiazепина (5, 6). Диамины, содержащие две вторичные аминогруппы, не образуют гетероциклы, направляя реакцию к ациклическим аддуктам (7). Последние представляют интерес как лиганды в комплексных соединениях, проявляющих свойства жидких кристаллов (металло-мезогенах).

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-03-00063).*

## **СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ТРЕТИЧНЫХ ГИДРОПЕРОКСИДОВ ИЗОПРОПИЛТОЛУОЛА**

Ю. Б. Румянцева, Е. А. Курганова, Г. Н. Кошель

Ярославский государственный технический университет  
Россия, 150023, Ярославль, Московский пр., 88

Жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов до гидропероксидов и последующее направленное их превращение лежит в основе получения ценных продуктов органического синтеза. В промышленных масштабах реализован процесс получения фенола и ацетона, оксида пропилена, стирола,  $\alpha$ -метилстирола, получаемых на основе гидропероксидов этилбензола и изопропилбензола.

Расширить это важное техническое направление получения крупнотоннажных продуктов органического синтеза можно за счет применения других алкилароматических углеводородов и их гидропероксидов. В этой связи научный и практический интерес представляет использование гидропероксида изопропилтолуола (ГП ИПТ), (II) для получения метильных производных фенола, ароматических спиртов и стирольных мономеров, обладающих ценными потребительскими свойствами. В этой связи при жидкофазном окислении ИПТ (I) в присутствии фталимидных катализаторов удастся получить ГП ИПТ с селективностью более 95 % и конверсией углеводорода 25–35 % [1; 3].

Показано, что на основе направленных превращений третичного ГП ИПТ с количественными выходами могут быть получе-

ны крезол (X) и ацетон (XI), а также диметилтолилкарбинол (V), дегидратацией которого синтезирован изопропенилтолуол (XIII) (аналог  $\alpha$ -метилстирола) – перспективный мономер для получения синтетических каучуков общего назначения [2].

Основываясь на многочисленных исследованиях механизма реакции жидкофазного окисления алкилароматических углеводов и полученных нами экспериментальных данных, схема окислительных превращений п-ИПТ может быть представлена следующим образом (рис.).

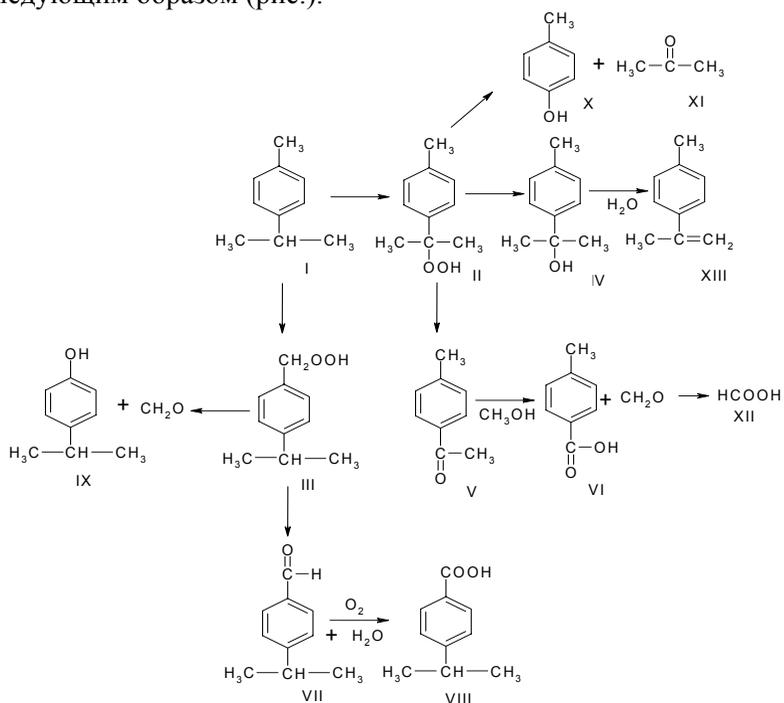


Рис. Окислительные превращения п-ИПТ

*Работа выполнена при поддержке программы У.М.Н.И.К. Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, а также работа поддерживалась внутренним грантом ЯГТУ 2011–1012 года.*

### Литература

1. Румянцева Ю. Б., Курганова Е. А., Кошель Г. Н., Иванова А. А., Ершова А. А., Струнова Ю. М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2011. – Т. 54, № 11. – С. 146–147.

2. Постнова М. В., Румянцева Ю. Б., Лебедева Н. В., Курганова Е. А., Кошель Г. Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2012. – Т. 55, № 12. – С. 122–125.

3. Пат. № 2466989, Российская Федерация, Г. Н. Кошель, Е. А. Курганова, Ю. Б. Румянцева, А. А. Иванова, Е. В. Смирнова, В. В. Плахтинский, С. Г. Кошель; заявитель и патентообладатель ФГБОУВПО «ЯГТУ». – № 2011112721; дата публикации. 20.11.2012; начало действия 01.04.2011.

## СОПОЛИМЕРЫ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ И СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ

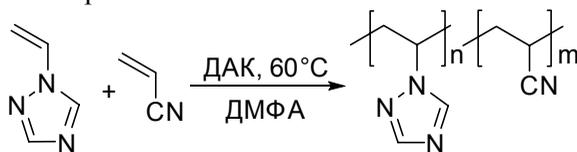
А. В. Рыбалко, А. И. Емельянов, А. С. Поздняков,  
Н. П. Кузнецова

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН  
Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1

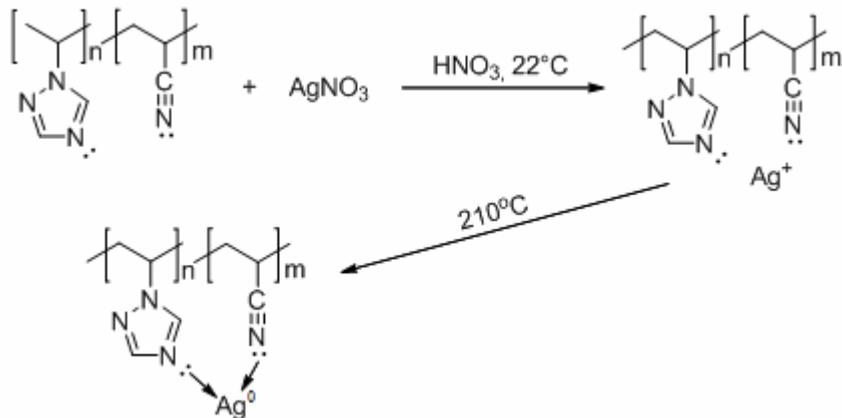
Наноккомпозитные материалы, содержащие наночастицы металлов в полимерной матрице, характеризуются уникальными свойствами и являются перспективными материалами в катализе, медицине, микроэлектронике. Для увеличения стабильности наноразмерных частиц серебра большое значение имеет природа наностабилизирующей матрицы.

В настоящей работе синтезированы и исследованы новые термостабильные сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола с коммерчески доступным акрилонитрилом, выступающие в качестве стабилизирующих матриц наночастиц серебра.

Сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола с акрилонитрилом получали радикальной сополимеризацией в бензоле в присутствии радикального инициатора динитрил азобисизомаляной кислоты (ДАК), которые представляют собой термостойкие (устойчивы до 310°C) порошки белого цвета, хорошо растворимые в полярных растворителях (ДМФА, ДМАА, ДМСО). Состав и структура сополимеров установлены с помощью элементного анализа, ИК,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии.



Синтез серебрясодержащих нанокompозитов проводили путем термообработки нитрата серебра и его восстановлением в матрице сополимера:



На основе синтезированных сополимеров получены термически устойчивые до  $270\text{--}320^\circ\text{C}$  полимерные серебрясодержащие нанокompозиты с содержанием серебра 35 %. Состав и строение нанокompозитов охарактеризованы методами РФА, ИК-, ЭПР-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, элементным и термогравиметрическим анализами. Методом ЭПР-спектроскопии было установлено, что образование нанокompозитов происходит через промежуточные комплексы с переносом заряда. Полученные функциональные термостабильные полимерные нанокompозиты перспективны в качестве каталитических систем.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-31466 мол-а).*

# ЭФФЕКТЫ СОЛЬВАТАЦИИ В ЗНАЧЕНИЯХ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ЯМР $^{15}\text{N}$ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

В. А. Семёнов, Д. О. Самульцев

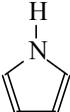
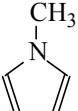
Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН  
Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1

Целью настоящего исследования являлось изучение зависимости точности расчета химических сдвигов ЯМР  $^{15}\text{N}$  от типа функционала электронной плотности и качества базисного набора. Особое внимание в работе было уделено теоретическому и экспериментальному изучению влияния эффектов среды, так как известно, что значения химических сдвигов ЯМР  $^{15}\text{N}$  азотсодержащих соединений проявляют сильную зависимость от типа растворителя [1–3].

Расчеты химических сдвигов ЯМР  $^{15}\text{N}$  были проведены на примере пиррола, N-метилпиррола и пиридина, моделирующих основные состояния атома азота в ароматических гетероциклах. Расчеты были выполнены при использовании трех функционалов DFT, а именно B3LYP, PBE0 и B1PW91, в сочетании с базисными наборами слейтеровского типа. Влияние неспецифической сольватации было учтено в рамках модели поляризованного континуума (модель 1). Для моделирования специфического взаимодействия, растворитель учитывался в явном виде, то есть путем добавления молекулы растворителя в расчетное пространство (модель 2). Рассчитанные значения химических сдвигов ЯМР  $^{15}\text{N}$  и их отклонения от эксперимента ( $\Delta$ ) для пиррола, N-метилпиррола и пиридина в пяти растворителях представлены в таблице. Результаты расчета приведены для комбинации GIAO-B1PW91/TZP, показавшей наилучшее согласие с экспериментом.

Результаты данной работы свидетельствуют о том, что при расчете химических сдвигов ЯМР  $^{15}\text{N}$  азотсодержащих гетероциклов учет эффектов среды необходим, так как пренебрежение влиянием растворителя может привести к некорректным результатам. При этом в случае малополярных растворителей достаточным является учет их влияния в рамках континуальной модели, а в случае полярных протонных растворителей необходим их учет в явном виде.

Теоретические<sup>а</sup> и экспериментальные значения химических сдвигов ЯМР <sup>15</sup>N пиррола, N-метилпиррола и пиридина в различных растворителях

| Соединение  | Растворитель                       | Химический сдвиг ЯМР <sup>15</sup> N, $\delta$ , м.д. |          |             | $\Delta_1$ , <sup>б</sup><br>м.д. | $\Delta_2$ , <sup>б</sup><br>м.д. |
|---|------------------------------------|---|----------|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
|   |                                    | Модель 1  | Модель 2 | Эксперимент |                                   |                                   |
|  | CCl <sub>4</sub>                   | -238,8  | -237,9   | -237,8      | 1,0                               | 0,1                               |
|   | CHCl <sub>3</sub>                  | -234,7  | -231,5   | -234,7      | 0,0                               | 3,2                               |
|   | CH <sub>3</sub> OH                 | -232,2  | -231,2   | -229,9      | 2,3                               | 1,3                               |
|   | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO | -233,4  | -221,0   | -224,2      | 9,2                               | 3,2                               |
|   | H <sub>2</sub> O                   | -233,1  | -221,9   | -226,5      | 6,6                               | 4,6                               |
|  | CCl <sub>4</sub>                   | -232,9  | -232,0   | -234,1      | 1,2                               | 2,1                               |
|   | CHCl <sub>3</sub>                  | -229,7  | -231,0   | -230,8      | 1,1                               | 0,2                               |
|   | CH <sub>3</sub> OH                 | -227,0  | -224,5   | -231,4      | 4,4                               | 6,9                               |
|   | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO | -226,9  | -225,5   | -229,3      | 2,4                               | 3,8                               |
|   | H <sub>2</sub> O                   | -226,7  | -225,5   | -226,9      | 0,2                               | 1,4                               |
|  | CCl <sub>4</sub>                   | -63,4   | -61,5    | -60,5       | 2,9                               | 1,0                               |
|   | CHCl <sub>3</sub>                  | -69,1   | -64,9    | -68,7       | 0,4                               | 3,8                               |
|   | CH <sub>3</sub> OH                 | -75,0   | -85,6    | -81,1       | 6,1                               | 4,5                               |
|   | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO | -76,7   | -66,0    | -63,1       | 13,6                              | 2,9                               |
|   | H <sub>2</sub> O                   | -77,1   | -84,2    | -84,3       | 7,2                               | 0,1                               |

Примечание: <sup>а</sup>) Теоретические значения химических сдвигов ЯМР <sup>15</sup>N в газовой фазе составляют -243,5 м.д. в пирроле, -238,5 м.д. в метилпирроле и -50,9 м.д. в пиридине. <sup>б</sup>)  $\Delta_1 = |\delta_{\text{эксп}} - \delta_{\text{Модель 1}}|$ . <sup>б</sup>)  $\Delta_2 = |\delta_{\text{эксп}} - \delta_{\text{Модель 2}}|$ .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-03-00022.

### Литература

1. Чернышев К. А., Кривдин Л. Б. // ЖОрХ. – 2010. – Т. 46. – С. 795–800.
2. Чернышев К. А., Ларина Л. И., Чиркина Е. А., Розинов В. Г., Кривдин Л. Б. // ЖОрХ. – 2011. – Т. 47. – С. 1823–1828.
3. Чернышев К. А., Ларина Л. И., Чиркина Е. А., Розинов В. Г., Кривдин Л. Б. // ЖОрХ. – 2011. – Т. 47. – С. 1833–1837.

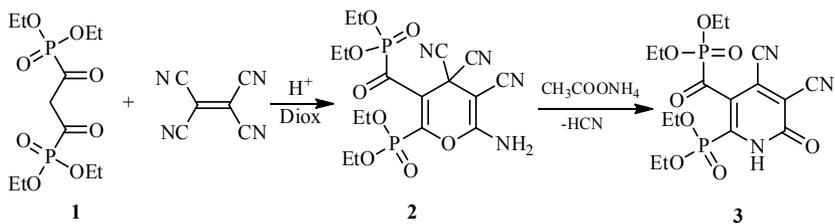
# КАСКАДНЫЙ СИНТЕЗ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭТИЛМАЛОНИЛБИС(ФОСФОНАТА)

Д. М. Скворцов, А. Н. Васильев, А. Н. Лыщиков, О. Е. Насакин

Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова  
Россия, 428015, Чебоксары, Московский пр., 15

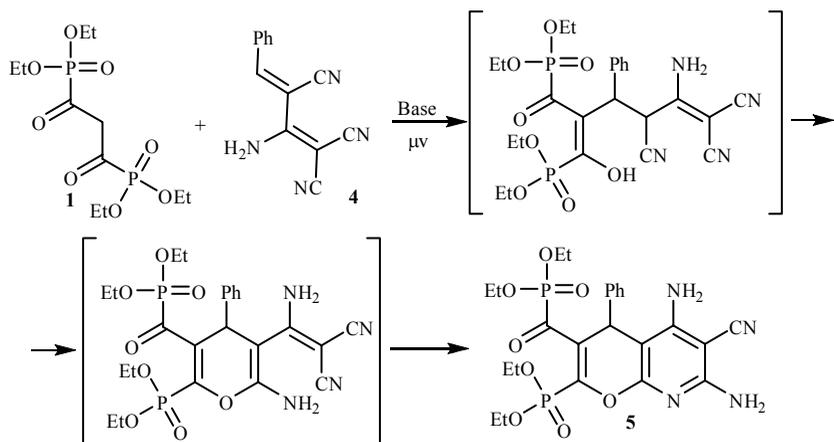
Современная химия уделяет внимание синтезам, позволяющим получать соединения с особым сочетанием функциональных групп, взаимное расположение которых определяло бы биологически активную составляющую гетероцикла в целом [1]. Среди многочисленных способов получения фосфорилированных гетероциклов для нас особый интерес представляют одностадийные методы синтеза сложных гетероциклических соединений из реагентов, которые уже содержат в своей структуре фосфонатный фрагмент, так называемых «блоков-синтонов». Интерес к гетероциклам, содержащим фосфонатную группу, обусловлен тем фактом, что большинство из них обладает ярко выраженной биологической активностью вследствие высокой проницаемости через мембрану клеток.

Известно, что дикарбонильные соединения в реакции с тетрацианоэтиленом приводят к цианосодержащим пиранам и пиридонам [2]. В продолжение этой темы нами целенаправленно были получены фосфорилированные дикетоны **1**, которые в результате вышеуказанной реакции должны привести к фосфорилированным цианосодержащим гетероциклам. Было обнаружено, что эквимолярное смешение тетраэтилмалонилбис- (фосфоната) **1** с тетрацианоэтиленом в небольшом количестве подкисленного диксидана сопровождается образованием пирана **2**.



Соотнесение спектральных данных с данными ранее полученных соединений позволяет предположить, что взаимодействие протекает по известной схеме и приводит к формированию пиранового цикла через стадию первоначального присоединения. С целью изучения химических свойств было проведена реакция пирана **2** с ацетатом аммония, позволяющая трансформировать в конечный сильно флуоресцирующий пиридон **3**.

Дикарбонильные соединения **1** способны вступать во взаимодействие с бензиденпроизводным димера малонитрила **4** [2]. Микроволновая активация вышеуказанной реакции способствует увеличению скорости реакции и как следствие выхода продукта. Спектральные данные позволяют предположить, что взаимодействие протекает путем каскадного формирования пирано[2,3-*b*]пиридина **5**.



Полученные гетероциклы **2**, **3**, **5** представляют интерес с точки зрения изучения их химических свойств, и как объекты, являющиеся структурными аналогами соединений, обладающих биологически активными свойствами. Однако полученные нами соединения должны обладать более выраженными характеристиками ввиду наличия двух фосфорильных групп, проявляющие известную функцию «проводника» через мембраны клеток.

### Литература

1. K. Moonen, I. Laureyn, C. V. Stevens C. V. / Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104, N 12. – P. 6177–6215.
2. A. J. Fatiadi // Synthesis. – 1986. – N 4. – P. 249–284.

## ПРИМЕНЕНИЕ $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ ДЛЯ СИНТЕЗА БРОМАЛКАНОВ

В. И. Соболев

ФГБОУ ВПО НИ ТПУ  
Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 30

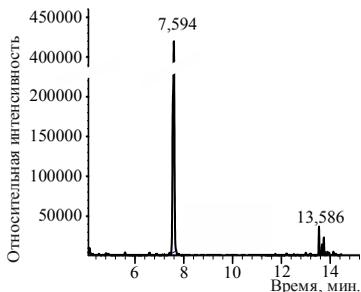
С целью дальнейшего развития результатов, представленных в предыдущей работе [1] по исследованию свойств тетрафторобромата бария (ТФББ) относительно различных органических субстратов, был исследован процесс взаимодействия ТФББ и предельных углеводородов на примере гексана, гептана, октана и нонана. Предварительные эксперименты, проведенные с вышеупомянутыми алканами, показали принципиальную возможность селективного получения монобромпроизводных алканов с применением ТФББ. Наиболее эффективно показал себя процесс взаимодействия ТФББ с *n*-гексаном; исследованию этого процесса посвящена данная работа.

Для снижения интенсивности реакции взаимодействия в работе использовался раствор *n*-гексана во фреоне-113, который инертен по отношению к ТФББ. Наиболее эффективным является 5-тикратное разбавление органического субстрата фреоном-113. Данный прием успешно зарекомендовал себя при синтезе самих тетрафтороброматов из фторидов щелочных и щелочноземельных металлов и трифторида брома [2].

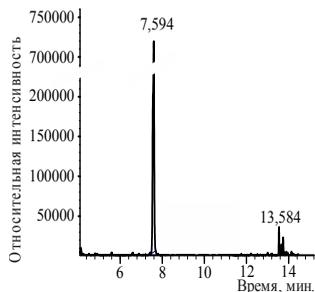
Для эмпирического определения оптимального соотношения *n*-гексана и ТФББ мы использовали различные мольные соотношения реагентов и навески. Результаты ГХ/МС анализа представлены на рисунке. Из рис. *a–в* видно, что во всех пробах содержится 3-бромгексан, фреон-113 и исходный *n*-гексан.

Для определения наиболее эффективного соотношения *n*-гексана и ТФББ с целью получения 3-бромгексана нами был проведен полуколичественный анализ содержания в пробах 3-бромгексана по процентному соотношению площадей пиков.

Тetraфторобромат бария ( $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ , ТФББ) демонстрирует повышенную реакционную способность по отношению к такому классу органических соединений, как предельные углеводороды. Главным продуктом взаимодействия является 3-бромгексан, что указывает на преимущественные процессы бромирования углеводородной цепи алкана.



а) Мольное соотношение  
н-гексан/ТФББ = 3/1



б) Мольное соотношение  
н-гексан/ТФББ = 7/1

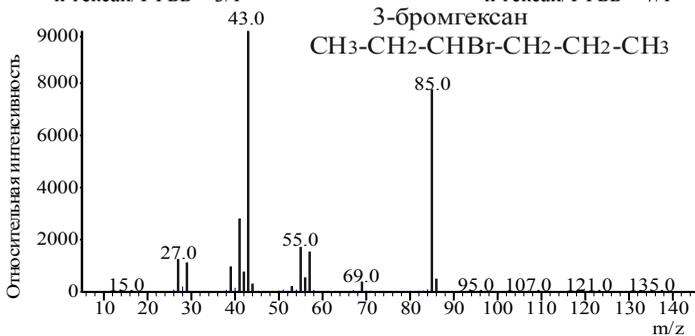


Рис. Результаты ХМС продуктов взаимодействия н-гексана и  $\text{Va}(\text{BrF}_4)_2$ .  
*a* – 7,594 мин – 3-бромгексан; 13,586 мин – 1,2-дибромгексан;  
*б* – 7,594 мин – 3-бромгексан; 13,584 мин – 1,2-дибромгексан;  
*в* – масс-спектр обнаруженного 3-бромгексана

## Литература

1. Соболев В. И., Радченко В. Б., Ивлев С. И., Оствальд Р. В., Филимонов В. Д., Жерин И. И. // Изв. Том. политехн. ун-та, ТПУ. – 2013. – Т. 323. – С. 44–49.
2. Соболев В. И. // Химия и химическая технология в XXI веке : XII Всерос. науч.-практ. конф. студентов и мол. ученых с междунар. участием : тез. докл. – Томск, ТПУ, 2011. – Т. 2. – С. 138–139.

# СИНТЕЗ 1,2-БИС(ТРИМЕТИЛСИЛОКСИ)-1,2-ДИФЕНИЛЭТЕНА

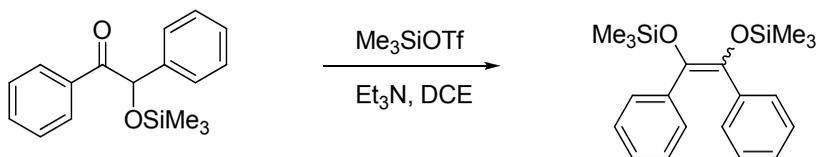
Е. С. Спесивая, В. В. Коншин

Кубанский государственный университет  
Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149

1,2-Бис(триметилсилокси)алкены являются весьма интересным классом соединений, они используются для конструирования различных молекул и могут быть полезными в синтезе биологически активных и природных соединений.

Известно несколько методов синтеза этого класса соединений. Одним из первых применялся метод Рульмана, основанный на ацилоиноной конденсации сложных эфиров карбоновых кислот под действием металлического натрия или калия с последующей обработкой реакционной массы триметилхлорсиланом [1]. Существенным недостатком такого способа являются невозможность вовлечения в реакцию субстратов, содержащих группы, чувствительные к присутствию металлического натрия, а также весьма низкие выходы целевых соединений в ряде случаев, например при использовании ароматических субстратов. В альтернативном методе синтеза исходят из 1,2-дикарбонильных соединений, которые реагируют с триметилхлорсиланом в присутствии металлического калия [2] или цинка [3], однако и в данном случае не соблюдается толерантность других функциональных групп и результаты часто не воспроизводимы.

Нам представлялось интересным изучить возможность получения 1,2-бис(триметилсилокси)-1,2-дифенилэтена силилированием О-триметилсилилбензоина триметилсилилтрифлатом. Оказалось, что реакция эффективно протекает в присутствии триэтиламина лишь в среде 1,2-дихлорэтана, при этом выход целевого соединения составил 53 %:



Для достижения максимального выхода продукта необходимо нагревание при 50 °С в течение 6 ч.

При проведении реакции в среде диэтилового эфира образуются лишь следы продукта силилирования (детектирование осуществлялось хромато-масс-спектрометрически).

Осуществление силилирования О-триметилсиллилбензоина под действием другой высокоэффективной силилирующей системы –  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  /  $\text{NaI}$  /  $\text{Et}_3\text{N}$  [4] также оказалось не очень эффективным, выход целевого продукта составил лишь 30 %.

### Литература

1. Ruhlmann K. // *Synthesis*. – 1971. – P. 236–253.
2. Murakawa T., Fojii K., Murai S., Tsutsumi S. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1972. – Vol. 45. – P. 2520–2522.
3. Rasmussen J., Krepski L., Heilmann S., Smith H., Tumej M. // *Synthesis*. – 1983. – P. 457–458.
4. Cazeau P., Duboudin F., Moulines F., Babot O., Dunogues J. // *Tetrahedron*. – 1972. – Vol. 43. – P. 2075–2088.

## СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ

Е. Н. Суханова<sup>1</sup>, С. Л. Фукс<sup>1</sup>,  
С. В. Хитрин<sup>1</sup>, В. Ю. Филатов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Вятский государственный университет  
Россия, 610000, Киров, ул. Московская, 36

<sup>2</sup> ООО «ГалоПолимер»  
Россия, 613040, Кирово-Чепецк, пер. Пожарный, 2

Фторполимеры – это вещества, не имеющие природных аналогов и обладающие необычными, уникальными свойствами. Базовым фторполимером является политетрафторэтилен (ПТФЭ).

В процессе синтеза ПТФЭ образуется большое количество твердых отходов, которые в природных условиях не подвержены деструкции. В большинстве случаев они не перерабатываются, а накапливаются на предприятии.

Существует несколько способов переработки отходов, наиболее эффективными из которых являются термическая деструкция с водяным паром [1] и термическая деструкция с исчерпывающим фторированием [2]. В процессе термической деструкции отходов образуется ультрадисперсный ПТФЭ (УПТФЭ), обладающий характеристиками, отличными от исходного вещества.

Целью работы являлось сравнение характеристик УПТФЭ, полученного различными способами термической деструкции.

В ходе работы изучались размер и форма частиц УПТФЭ полученных термической деструкцией с водяным паром (УПТФЭ ВП) и с исчерпывающим фторированием (УПТФЭ ИФ).

Результаты анализа морфологии частиц порошка показывают, что низкомолекулярный УПТФЭ ВП представляет собой порошок, состоящий из сферических частиц размером 500–1500 нм, сформированных в агрегаты размером до 10 мкм и более.

УПТФЭ ИФ состоит из сфер размером преимущественно 72–114 нм с включением сохранившихся частиц первичной чешуйчатой структуры размером более 500 нм.

Для изучения возможности применения УПТФЭ в качестве компонента при изготовлении смазывающих материалов определялся коэффициент трения качения исходного фторопласта Ф-4Д, УПТФЭ ВП и УПТФЭ ИФ (рис.).

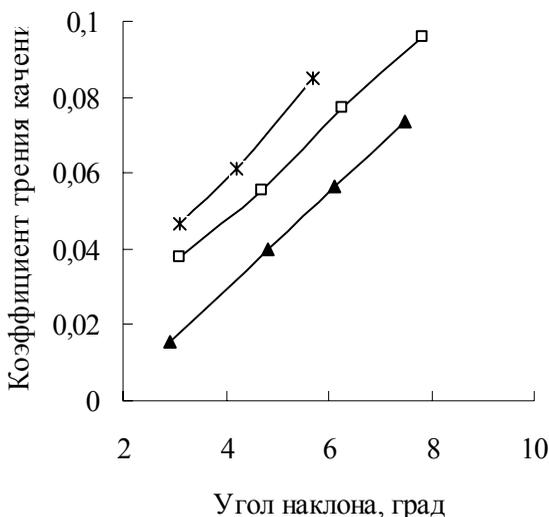


Рис. Зависимость коэффициента трения качения от угла наклона:  
□ – Ф-4Д, ▲ – УПТФЭ ИФ, ✱ – УПТФЭ ВП  
(контр-тело массой 16 г)

По представленной зависимости видно, что УПТФЭ ВП имеет коэффициент трения больше, чем исходный Ф-4Д и УПТФЭ ИФ, который обладает низким коэффициентом трения качения, что может быть обусловлено образованием наноразмерных частиц.

Таким образом, УПТФЭ ИФ имеет меньший размер частиц и обладает низким коэффициентом трения качения, чем УПТФЭ ВП, что делает данный продукт востребованным.

### Литература

1. Филатов В. Ю., Мурин А. В., Казиев С. А., Хитрин С. В., Фукс С. Л. // Журн. прикл. химии. – 2011. – Т. 84, № 1. – С. 147–150.
2. Хитрин С. В., Фукс С. Л., Казиев С. А., Филатов В. Ю., Суханова Е. Н. / Заявка на патент РФ № 2011149496. – 2011.

## СИНТЕЗ

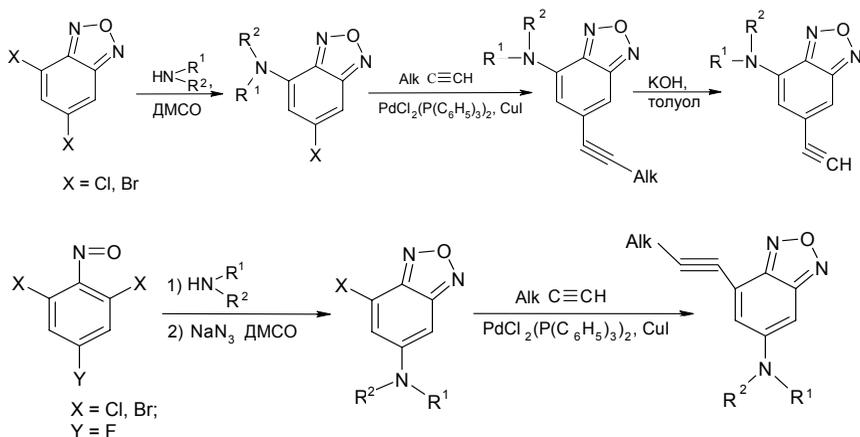
### 4-АРИЛОКСИ-6-АМИНО-2,1,3-БЕНЗОКСАДИАЗОЛОВ

Д. С. Талдыкина, Ю. А. Шупыро, А. С. Кузнецова,  
Л. М. Горностаев

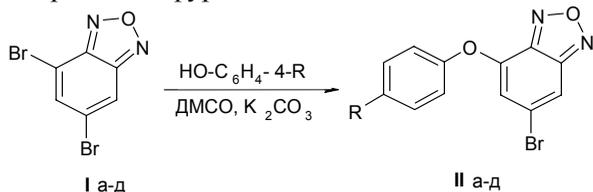
Красноярский государственный педагогический университет  
им. В. П. Астафьева  
Россия, 660049, Красноярск, ул. А. Лебедевой, 89

Производные 2,1,3-бензоксадиазолов (бензофуразанов) представляют интерес в качестве биологически активных веществ [1], а также в качестве флуоресцентных меток в биохимических исследованиях.

Ранее нами были синтезированы двумя различными способами производные 2,1,3-бензоксадиазола, содержащие в молекулах этинильный остаток и аминогруппу, способные к ковалентному связыванию с биохимическими объектами:

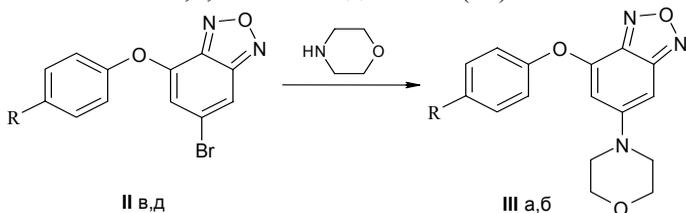


В данной работе изучены синтетические подходы к бензофуразанам, содержащим остатки арилоксигруппы в 4 положении и аминогруппы в 6 положении. 4,6-Дибром-2,1,3-бензоксадиазол взаимодействует с фенолами с образованием соответствующих 4-арилокси-6-бромбензофуразанов.



R = H(а); CH<sub>3</sub>(б); C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(в); Cl(г); I(д)

Продукты II в,д были введены в реакцию со вторичными алифатическими аминами в результате были получены 4-арилокси-6-амино-2,1,3-бензоксадиазолы (III).



R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(в); I(д)

R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(а); I(б)

Вещества обладают люминесцентными свойствами и могут быть рассмотрены в качестве потенциальных флуоресцентных меток.

### Литература

1. Ghosh P. B., Whitehouse M. W. / J. Org. Chem. – 1968. – Vol. 11. – P. 305–311.

# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ МАСТИК НА ОСНОВЕ НЕФТЯНОГО БИТУМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛОЙ

Н. Л. Тулина, Ю. П. Устименко, О. И. Славгородская

Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет  
Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 30

**Введение.** Проблемами модифицирования нефтяного битума ученые всего мира занимаются уже более 55 лет. Для улучшения физико-механических свойств защитных покрытий на основе битумов в их состав вводят полимеры. Использование нефтеполимерных смол в качестве модификаторов позволяет не только эффективно применять побочные продукты крупнотоннажных нефтехимических производств, но и получить новый битумный материал с улучшенными свойствами.

Целью данной работы является получение новых полимербитумных композиций (ПБК) с улучшенными прочностными, адгезионными и гидроизоляционными свойствами, модифицированных нефтеполимерной смолой.

**Экспериментальная часть.** Объектом исследования является битум марки БН 70/30 ГОСТ 6617-76, в качестве модификатора использована товарная нефтеполимерная смола (ТУ 2451-024-78780418-2006), полученная термической полимеризацией фракции С9 жидких продуктов пиролиза и окисленная надуксусной кислотой, образующейся *in situ*. Окисление нефтеполимерной смолы позволяет ввести в структуру молекулы до 13 % эпоксидных групп, что в дальнейшем позволит интенсифицировать процесс отверждения композиции за счет сшивания образующихся макромолекул [1]. В качестве отвердителя для ПБК была использована смесь тетрабутоксититана и полиангирида себациновой кислоты УП-607 в соотношении 2:1 (масс) соответственно. Подобная смесь отвердителей разного типа позволяет сократить время отверждения композиции со 180 до 60 мин. Модификатор добавляли в композицию в количестве 7,5 %, отвердитель в количестве 2,5 % и 5 %, что является наиболее выгодным с точки зрения экономических и технологических затрат. Покрытия наносят

ли на алюминиевые подложки аппликатором и сушили в вакуумном шкафу при 150 °С.

Известно, что наименьшую стабильность покрытия подобного типа проявляют в кислой среде. Для изучения данного показателя приготовленные образцы помещались в 3%-ный, 5%-ный, 10%-ный и 15%-ный водные растворы  $H_2SO_4$ , и через каждые 24 ч проводились внешний осмотр и измерения прочности покрытий при ударе.

Через 24 ч прочностные характеристики покрытий заметно снизились в растворах кислоты с концентрацией 15 и 10 %, а после 48 и 72 ч в данных растворах соответственно покрытия полностью разрушились. У покрытий, помещенных в более слабые растворы, прочность начала изменяться после 72 ч. Композиции, содержащие 2,5 % отвердителя, полностью разрушились после 115 ч, в то время как композиции, содержащие 5 % отвердителя, обладают высокими прочностными характеристиками (прочность

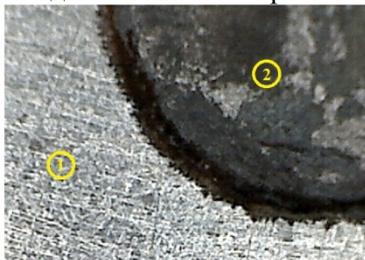


Рисунок 1. Поверхность алюминиевой подложки после 168 часов в 5%  $H_2SO_4$

1 – участок после снятия защитного покрытия  
2 – участок без защитного покрытия

представленной технологии, можно использовать для эффективной защиты металлических поверхностей.

*Исследования ведутся при финансовой поддержке программы «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.*

### Литература

1. Славгородская О. И. [и др.] // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т. 15, № 21. – С. 123–126.

# МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНИНА АМИНИРОВАНИЕМ

С. В. Хитрин, Д. С. Метелева,  
О. А. Шмакова, А. В. Коновалова

Вятский государственный университет  
Россия, 610000, Киров, ул. Московская, 36

Наиболее перспективные направления применения лигнина (Л) связаны с его модификацией, в процессе которой в Л вводятся новые функциональные группы, меняется структура и молекулярная масса, что придает ему комплекс новых ценных свойств [1].

Целью работы является изучение изменения характеристик гидролизного Л (ГЛ) при аминировании.

Для экспериментов брали ГЛ Кировского биохимического завода, который далее модифицировался по следующей схеме (рис. 1):



Рис. 1. Схема модификации ГЛ

Схема активации ГЛ описана ранее [2]. Аминирование ПФ осуществляется под действием моноэтаноламина. При этом предполагается протекание реакций, представленных на рис. 2.

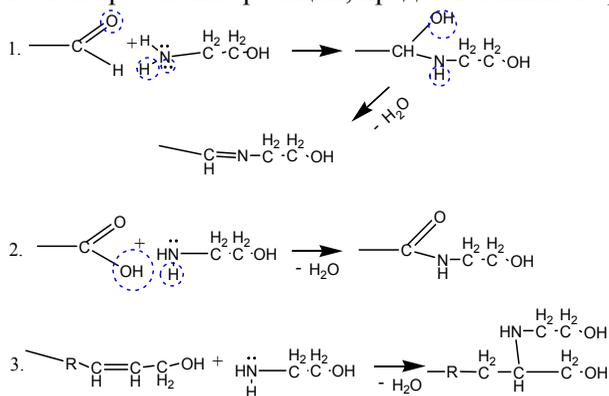


Рис. 2. Возможные реакции при аминировании

У модифицированных образцов определялся функциональный состав химическими методами (рис. 3).

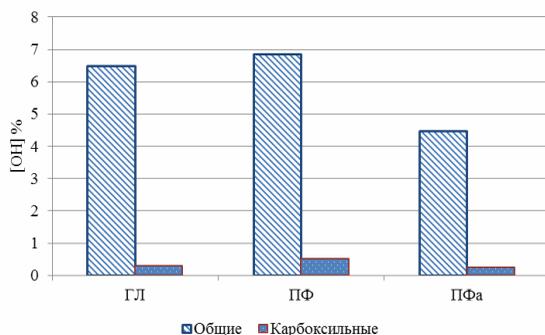


Рис. 3. Содержание функциональных групп

Результаты экспериментов показали, что аминирование ПФ снижает число общих гидроксильных и карбоксиметильных групп, что подтверждает протекание реакции аминирования по карбоксильным группам.

Спектральный анализ для определения функционального состава подтверждает полученные данные. При аминировании исчезает полоса, характеризующая валентное колебание карбонильных групп.

В результате работы предложена поэтапная обработка ГЛ путем активации и модификации ГЛ. Изучены функциональные изменения в исходных и модифицированных Л. Такие способы модификации ГЛ позволяют рекомендовать модифицированные ГЛ в качестве сорбентов, в частности, тяжелых и других металлов.

### Литература

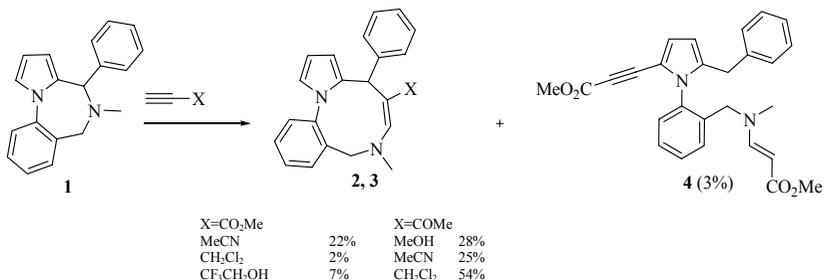
1. Хитрин К. С., Фукс С. Л., Хитрин С. В., Казиенков С. А. // Журн. Рос. хим. о-ва. – 2011. – Т. 55, № 1. – С. 38–44.
2. Хитрин К. С., Метелева Д. С., Хитрин С. В. // В мире научных открытий. – 2010. – № 12. – С. 305–307.

# ПРЕВРАЩЕНИЯ 5-МЕТИЛ-4-ФЕНИЛ-5,6-ДИГИДРО-4*H*-ПИРРОЛО[1,2-*a*][1,4]БЕНЗОДИАЗЕПИНА В 2-Х ИЛИ 3-Х КОМПОНЕНТНЫХ РЕАКЦИЯХ С АЛКИНАМИ

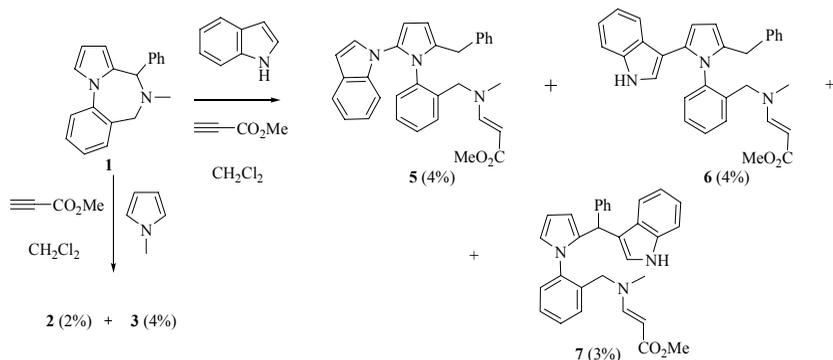
Т. М. Червякова, А. А. Титов, А. В. Листратова

Российский университет дружбы народов  
Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

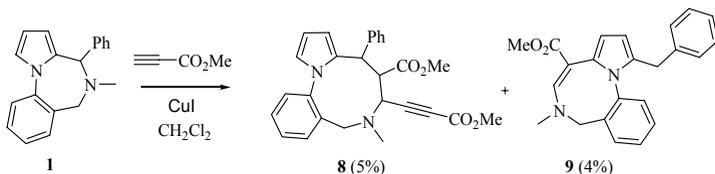
Были изучены превращения 5-метил-4-фенил-5,6-дигидро-4*H*-пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепина под действием метилпропиолата и ацетилацетилена в различных растворителях. Во всех реакциях получены с невысокими выходами пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазонины **2**, **3**, не описанные в литературе. Кроме того, из реакции, проходящей в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, выделен пиррол **4**. Строение **2** подтверждено методом РСА.



С целью оптимизации синтеза пирролобензодиазонинов мы изучили 3-компонентные реакции пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепина **1** с метилпропиолатом в присутствии индола, *N*-метилпиррола в качестве  $\pi$ -добавок, как возможных промоторов реакции, а также в присутствии CuI.



Из реакции с индолом целевой диазониин не выделен. Хрома-  
тографически получены пирролы **5-7** – результат расщепления  
дiazепинового кольца **2** по связи C4-N и дальнейших превраще-  
ний с участием индола. С N-метилпирролом выделены диазониин  
**2** и пиррол **4**. В присутствии CuI получены диазониин **8** – продукт  
присоединения 2 молей метилпропиолата и пирролобензодиазо-  
цин **9**.



*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ  
(гранты 11-03-00164, 13-03-90431\_Укр\_ф\_а) и гранта Прези-  
дента РФ для молодых ученых (МК – 182.2012.3, МК –  
2367.2013.3).*

# ПРОБЛЕМАТИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Ю. С. Широковская, Е. А. Домуховская, О. Н. Левченко

Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет  
Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 30

Пищевые красители используются для придания привлекательного вида продуктам, потерявшим свой цвет во время обработки. Применяемые в настоящее время синтетические красители небезопасны. Однако они имеют для производителя ряд преимуществ по сравнению с натуральными и потому используются чаще: они дешевле, дольше хранятся, имеют более яркие цвета [1].

На сегодняшний день полностью не изучены взаимодействия всех пищевых добавок, включенных в тот или иной продукт, проводятся только отдельные виды исследований. Поэтому, невозможно спрогнозировать какие последствия на организм будет иметь тот или иной пищевой продукт с содержащимся в нем красителем. Показано, что синтетические красители могут вызвать аллергические реакции, отеки, онкологические заболевания [2].

Существует нормативный документ [3], регламентирующий количественное содержание разрешенных пищевых синтетических красителей в продуктах питания. На его основании необходимо строго контролировать данный параметр, поэтому сразу возникает вопрос каким лучше способом это можно сделать. Любой из применяемых методов должен быть чувствительным, избирательным, точным и по возможности быстрым.

В связи с этим возник вопрос о способах проведения анализа красителей. На сегодняшний день существует три официально принятых метода идентификации красителей в продуктах питания:

1. Спектрофотометрический метод, основанный на изучении зависимости интенсивности поглощения изучаемым веществом падающего света от длины волны. Выполнение измерений требует применения фотометрической аппаратуры. (ГОСТ 52671-06 «Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в карамели»).

2. Денситометрический метод или метод тонкослойной хроматографии связан с определением интенсивности проходящего или отраженного света, пропускаемого через пластинку. В на-

стоящее время используется все реже в виду устаревания и появления более совершенных методов (ГОСТ Р 54068-10 «Консервы фруктовые. Метод определения наличия синтетических красителей эритрозина и флоксина В»).

3. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), основанная на механизме разделения веществ на колонке с сорбентом.

Первые два метода имеют ряд недостатков: низкую чувствительность и информативность в случае анализа многокомпонентной системы [4]. Метод ВЭЖХ имеет явные преимущества на фоне других, однако, в настоящее время нет официально принятых методик, которые позволяли бы проводить исследования на должном уровне. Методики разрабатываются для конкретных видов продукции в ограниченном количестве или они единичны, что существенно усложняет процесс идентификации того или иного красителя. Поэтому практически всегда потребитель не в состоянии доказать высокое содержание красящих добавок и, как следствие, небезопасность продукции.

В связи с этой ситуацией возникла необходимость создания универсальной методики определения красителей в пищевых продуктах. В определении количественного содержания синтетических красителей в пищевых продуктах, метод ВЭЖХ является оптимальным для решения поставленной проблемы, так как он является более быстрым, определяет одновременно содержание нескольких красителей, а также возможно определение красителей в малых концентрациях.

### Литература

1. Бессонов В. В. Разработка методов и системы гигиенического контроля за использованием красителей в производстве пищевой продукции : дис. ... д-ра биол. наук / В. В. Бессонов. – М. : РАМН, 2001. – 301 с.
2. Пищевые красители. Справочник / Е. В. Смирнов. – СПб. : Профессия, 2009. – 352 с.
3. СанПиН 2.3.2.1293-03. Гигиенические требования по применению пищевых добавок.
4. Конференции ИВТ СО РАН [Электронный ресурс]. URL: [www.nsc.ru/ws/show\\_abstract.dhtml?ru+168+12708](http://www.nsc.ru/ws/show_abstract.dhtml?ru+168+12708).

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ МЕДИ С ЙОДОМ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

М. В. Шорохов, А. М. Егоров, С. А. Матюхова

Тульский государственный университет  
Россия, 300012, Тула, пр. Ленина, 92

Большой интерес к синтезу комплексных соединений меди с органическими лигандами обусловлен их широким применением в качестве катализаторов различных химических процессов: в промышленном синтезе хлоропрена, при изомеризации 3,4-дихлорбутана в 1,4-изомер. Так же, определение кинетических и термодинамических параметров исследуемой реакции, взаимодействия меди с йодом в ДМФА, позволит изучить детали механизма реакции Ульмана, которая имеет большое синтетическое значение, поэтому множество работ, посвященных взаимодействию меди с галогензамещенными ароматическими соединениями, связаны с исследованием ее механизма.

Для изучения кинетики реакции меди с йодом в ДМФА был использован резистометрический метод, основанный на измерении во время реакции электросопротивления образца металла, взятого в виде проволоки.

Таблица 1

Характеристики образца

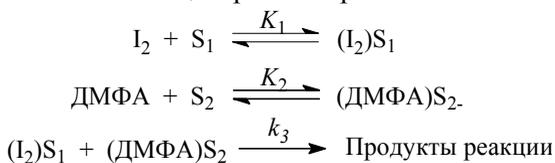
| Металл | Диаметр, мм | Длина образца, мм | Чистота, %                 |
|--------|-------------|-------------------|----------------------------|
| Cu     | 0,04±0,004  | 5,00±0,05         | 99,96±1,5·10 <sup>-5</sup> |

Реакцию проводили в кинетическом режиме, о чем свидетельствовала независимость скорости реакции от скорости перемешивания. Реакцию йода с медью в ДМФА проводили в атмосфере сухого и чистого аргона в инертном растворителе – бензоле [1], донорное число которого равно 0,42 кДж/моль, что позволило определить зависимость скорости реакции от концентрации и реагента, и ДМФА.

С этой целью мы проводили три серии экспериментов. В первой серии изменяли начальную концентрацию ДМФА от 0 моль/л до 7 моль/л, а начальная концентрация йода не изменяли (0,5 моль/л). Во второй – фиксировали начальную концентра-

цию ДМФА (0,5 моль/л), а концентрацию йода изменяли от 0 моль/л до 7 моль/л. Третью серию экспериментов проводили при начальной концентрации ДМФА, равной 2 моль/л, а концентрацию йода изменяли от 0 моль/л до 7 моль/л. При концентрации ДМФА равной 0 моль/л, скорость реакции была ниже чувствительности прибора.

Полученные зависимости скорости реакции от начальных концентраций йода и ДМФА в интервале концентраций 0–7 моль/л представляют собой плавные кривые. Увеличение концентрации ДМФА в 4 раза не изменяет зависимости скорости реакции от йода, что характерно для реакций, протекающих по механизму Лэнгмюра – Хиншельвуда, при адсорбции реагента и растворителя на различных активных центрах поверхности металла:



где  $S_1$ ,  $S_2$  – активные центры, на которых осуществляется адсорбция йода и ДМФА соответственно,  $K_1$  и  $K_2$  – константы равновесия адсорбции йода и ДМФА на поверхности меди,  $k_3$  – константа скорости лимитирующей стадии.

Выражение для скорости реакции имеет вид:

$$w = \frac{kK_1K_2[I_2][ДМФА]}{1 + K_1[I_2] + K_2[ДМФА] + K_1K_2[I_2][ДМФА]}$$

$$k = k_3 \cdot N_1N_2$$

где  $N_1$  и  $N_2$  – число активных центров адсорбции на поверхности меди.

Мы провели линеаризацию полученных кривых в координатах  $1/W = f(1/C)$ , что позволило рассчитать константы равновесия  $K_1$  и  $K_2$  и константу скорости  $k$  при шести различных температурах (285 К; 295 К; 298 К; 303 К; 313 К; 323 К) и определить энтальпии и энтропии адсорбции йода и ДМФА и энергию активации лимитирующей стадии с высокой точностью.

### Литература

1. Egorov A. M., Matyukhova S. A., Anisimov A. V. // J. Phys. Org. Chem. – 2005. – Vol. 18, N 10. – P. 1023–1031.

# РЕАКЦИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ КАК ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ГЕТЕРОГЕННОГО МЕХАНИЗМА КАТАЛИЗА В РЕАКЦИИ СУЗУКИ-МИЯУРЫ

Е. В. Ярош, Е. В. Ларина, Е. В. Чечиль

Иркутский государственный университет  
Россия, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Катализируемая палладием реакция сочетания арилгалогенидов с арилборными производными, называемая реакцией Сузуки-Мияуры, представляет собой интенсивно развивающуюся область органической химии. Характерной особенностью этой реакции является постоянное протекание в ходе каталитической реакции взаимопревращений растворенной, наноразмерной и твердой форм палладия, что делает чрезвычайно сложной задачу определения роли этих форм в катализе [1]. Это привело к тому, что на сегодняшний день один из важнейших вопросов механизма каталитической реакции – о протекании ее в растворе или на поверхности твердого катализатора – остается открытым, несмотря на большое количество литературных данных, посвященных различению гомогенного и гетерогенного механизмов катализа в реакции Сузуки-Мияуры. Большой массив полученных нами ранее экспериментальных данных позволил предположить реализацию именно гетерогенного варианта протекания этой реакции (включая катализ на поверхности находящихся в растворе наноразмерных частиц палладия). Однако, на наш взгляд, совершенно однозначным доказательством реализации гетерогенного катализа может стать реакция без участия жидких реагентов. Нами была проведена реакция Сузуки-Мияуры, где все необходимые для протекания процесса вещества (арилгалогенид, фенилборная кислота, палладиевый катализатор и основание) были твердыми, при этом реакция проводилась при комнатной температуре. ГХ-МС-анализ периодически отбираемых из реактора проб, растворяемых в толуоле, показывал устойчивый рост концентрации продукта реакции во времени, что с большой вероятностью указывало на протекание реакции именно в твердой фазе, а не при растворении. Тем не менее, для подтверждения твердофазного протекания реакции для анализа проб реакционной смеси была использована возможность прямого ввода твердого образца в камеру ионизации масс-спектрометра. Анализ получен-

ных спектров показал, что во времени происходило изменение соотношения количеств характеристических пиков исходного 4-бромацетофенона и 4'-фенилбензальдегида, являющегося продуктом реакции. Таким образом, были получены однозначные доказательства протекания реакции Сузуки-Мияуры с арилбромидом именно в твердой фазе, что является свидетельством реализации катализа на поверхности твердого катализатора.

Аналогичный эксперимент был проведен нами и с использованием типичного гетерогенного предшественника катализатора – восстановленного Pd/C. Несмотря на падение скорости реакции, в этом эксперименте наблюдались те же закономерности, что и при использовании в качестве предшественника хлорида палладия – в масс-спектре реакционной смеси наблюдался рост относительной интенсивности характеристических пиков продукта реакции во времени.

Таким образом, возможность анализа определения состава реакционной смеси без использования растворителя позволила получить однозначные доказательства реализации механизма гетерогенного катализа в реакции Сузуки-Мияуры с арилбромидами.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-31166) и Минобрнауки (соглашение № 14.В37.21.0795)*

### **Литература**

1. Шмидт А. Ф., Курохтина А. А. // Кинетика и катализ – 2012. – Т. 53, № 6. – С. 760–777.

## DESIGN UNIVERSAL METHODOLOGY FOR FOOD DYES

E. A. Domukhovskaya, Y. S. Shirokovskaya, O. N. Levchenko

Tomsk Polytechnic University  
Russia, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30

Food dyes are used to make visually attractive products, loosed color during processing. Now synthetic dyes are not safe for humanity. However, they have a number of advantages for the producer, compared with natural and therefore they are used more often: they are cheaper, stored longer, have a more vivid color [2].

List of color additives permitted for use in the food industry in Russia, includes 31 colors (with sources and methods of obtaining – 54 types), but it doesn't specify the area and their application rates in different types of food additives [1].

At the present time, the interaction of all food additives included in a product has not been analyzed fully. Only certain types of research will be held. Therefore, it is impossible to predict the consequences that will have a food product contained therein dye on the body. It is shown, that synthetic dyes can cause allergic reactions, swelling and cancer [2].

There is a normative document [3], which regulates the quantitative content of permitted food synthetic dyes in food. According to it to control strictly this parameter is necessary. So the question immediately arises what a better way to do it. Any method must be sensitive, selective, precise and fast as possible.

In this regard, the question was originated how to carry out the analysis of dyes. At present, there are three officially approved methods of identification of dyes in foods:

1. Spectrophotometric method based on the study of the dependence of the absorption intensity of the test substances on the incident light wavelength. In these measurements the use the photometric equipment is required.

2. Densitometric method or thin layer chromatography determines the intensity of the transmitted or reflected light transmitted through the plate. Now this method is used less because of obsolescence and the emergence of more improved methods.

3. High performance of liquid chromatography (HPLC), based on the mechanism of separation of substances on the column with the sorbent. The method is based on the difference of the equilibrium dis-

tribution between two immiscible phases, one of which is stationary and the other one is moving eluent.

The first two methods have several disadvantages: low sensitivity and inclusiveness in the case of the analysis of the multicomponent system [4].

The HPLC method has advantages compared with others, however, there are currently no officially accepted techniques that would allow the study the mark. Techniques are being developed for specific types of products in limited quantities or they are rare, which greatly complicate the identification of a particular dye. For example, there are techniques that are governed by the state standard for the determination of food coloring in the canned fruit, caramel, spices and wine in wine, but there are no methods for the determination of starchy foods, and fat-containing oil and other products. Therefore, almost always the consumer is not able to prove the high content of color additives and unsafe products in the absence of procedures for determining.

It is often impossible to analyze due to the complexity sample preparation. Therefore, the target is to set the development of techniques that can be applied to specific product classes. For example fruit, milk, fish and meat products, baby food and others. The sample preparation is particularly difficult in the case of the analysis of starchy products, such as tacos.

In this situation it was necessary to establish a universal method for determining of the dyes in food. According to the researching results of the methods to quantify the content of synthetic dyes in food, the last one – HPLC method is the best for solving of this problem. Because it determines the content of several dyes faster at the same time and it is possible to determine low concentrations of dyes.

### **References**

1. Bessonov V. Diss. Development of methods and systems for hygienic control the use of dyes in food products dock. Biological Sciences. Moscow : Academy of Medical Sciences, 2001.
2. Smirnov E. Food coloring. Directory / E. Smirnov. – SPb. : Occupation, 2009. – 352 p.
3. SanPiN 2.3.2.1293-03 sanitary-epidemiological rules and norms SanPiN 2.3.2.1293-03 «Hygienic requirements for the use of food additives»
4. URL: [www.nsc.ru/ws/show\\_abstract.dhtml?ru+16812708](http://www.nsc.ru/ws/show_abstract.dhtml?ru+16812708) (Conference ICT SB RAS).

---

---

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

---

---

- Айсувакова О. П. 3  
Аксенова Т. В. 64  
Алешкова О. В. 29, 76  
Анимица И. Е. 5  
Ардашева Л. П. 14, 55, 62  
Бабенко И. А. 78, 80  
Багрянская Е. Г. 99, 101, 123, 125  
Баженов Б. Н. 76, 112  
Баскакова С. А. 5  
Безрядин С. Г. 3  
Белова К. Г. 5  
Бикяшев Э. А. 42, 57  
Богатова И. Б. 38  
Борисов А. Н. 14, 62  
Бородин Е. А. 82  
Варламов А. В. 92, 120  
Васильев А. Н. 140  
Васин В. А. 114  
Веревкина О. А. 7  
Вильмс А. И. 78, 80  
Виноградов Н. В. 9  
Вохидова Н. Р. 11  
Гавронская Ю. Ю. 22  
Гамбужапова Л. Б. 12  
Ганин А. С. 84  
Гоготов А. Ф. 85, 87  
Голованов И. С. 89  
Голяков А. М. 14  
Горбачева М. Г. 130  
Горностаев Л. М. 131, 147  
Гоцко М. Д. 91  
Гудкова Е. А. 53  
Гуранова Н. И. 92  
Гуринович Н. С. 44  
Гусельникова О. А. 94  
Гутиева З. А. 70  
Гутиева Л. Н. 70  
Давыдов В. В. 106  
Дам Дык Чунг 96  
Данде Ф. 106  
Демидов М. Р. 98  
Дзюбко П. Б. 80  
Диденко Т. А. 7  
Димова Л. М. 37  
Доброхотова Е. В. 16  
Добрынин С. А. 101  
Домуховская Е. А. 155  
Доржиева Э. С. 66  
Дударева Л. В. 46  
Егоров А. М. 157  
Еделева М. В. 99, 101, 123, 125  
Елисеева Н. С. 27  
Емельянов А. И. 136  
Емельянова Е. С. 18  
Жаравина Г. В. 20  
Жуковский В. М. 24, 35  
Журко И. Ф. 125  
Зайцев В. П. 120, 130  
Зеленков Л. Е. 84, 126  
Золотарева Е. Е. 112  
Зубков Ф. И. 120  
Зуев А. Ю. 68  
Иванова В. Ю. 3  
Иванова Е. С. 22  
Иноземцева О. В. 103  
Ионова В. А. 104  
Иоффе С. Л. 89  
Каймиева О. С. 24  
Калоев Н. И. 70  
Канагатов Б. 99, 101  
Кварталов В. Б. 106

- Кириллок И. А. 101,125  
Киселев В. Г. 123  
Киселёва Н. В. 108  
Климочкин Ю. Н. 98  
Колесов С. В. 116  
Колядина Н. М. 106  
Коновалова А. В. 51  
Кононевич Ю. Н. 110  
Константинова А. А. 111  
Коншин В. В. 144  
Копич Н. И. 25  
Коржова Е. Н. 52  
Кошель Г. Н. 134  
Кузнецова А. С. 147  
Кузнецова Н. П. 136  
Кузубов А. А. 27  
Куклин А. В. 27  
Култышкина Е. К. 16  
Курганова Е. А. 134  
Кустова О. В. 112  
Кушнарев Д. Ф. 18  
Лаврикова Т. И. 108  
Ладенкова О. А. 29  
Ларина Е. В. 159  
Лебедева Э. С. 108  
Левченко О. Н. 155  
Листратова А. В. 92,153  
Логинова Е. С. 31  
Лупейко Т. Г. 42, 57  
Лыщиков А. Н. 140  
Маркова К. О. 33  
Мастерова Ю. Ю. 114  
Матвеев Д. А. 44  
Матюхова С. А. 157  
Медведева Н. А. 116  
Мерцалов Д. Ф. 130  
Метелева Д. С. 151  
Михайловская З. А. 35  
Мокляк М. А. 104  
Морозов Д. А. 101  
Морозова М. В. 24  
Музафаров А. М. 110  
Назарова К. А. 37  
Насакин О. Е. 140  
Наумавичюте К. А. 38  
Недоля Н. А. 103  
Никитин С. В. 125  
Никольский В. М. 25,31,59  
Никонов А. Ю. 119  
Новокшенов В. В. 96  
Орлова Д. Н. 120  
Осипов Д. В. 98  
Осянин В. А. 98  
Парадина Л. Ф. 29  
Пархоменко Д. А. 101, 123, 125  
Перетягтько И. Г. 126  
Петрова С. А. 35  
Петровский С. К. 44  
Петунин П. В. 128  
Подпругин А. С. 40  
Поздняков А. С. 136  
Пузикова Е. С. 130  
Разов В. И. 61  
Рашидова С. Ш. 11  
Рзалы Х. А. 131  
Романов А. Р. 133  
Рохина Е. Ф. 111  
Руденко Д. С. 85, 87  
Рудницкая О. В. 16  
Румянцева Ю. Б. 134  
Рыбалко А. В. 136  
Рюш И. О. 42  
Сагитова Е. Ф. 44  
Сажников В. А. 110  
Самульцев Д. О. 138  
Сараев В. В. 91  
Саттаров М. Э. 11  
Сафиуллин Р. Л. 116  
Семёнов В. А. 138  
Семёнова Н. В. 46

- Скворцов Д. М. 140  
Славгородская О. И. 149  
Смагунова А. Н. 72  
Соболев В. И. 48, 50, 142  
Сокол В. И. 106  
Соколова Н. А. 46  
Спесивая Е. С. 144  
Степанова Т. В. 52  
Степкина Н. Н. 104  
Суханова Е. Н. 145  
Сухов Б. Г. 84, 126  
Сухоруков А. Ю. 89  
Талдыкина Д. С. 147  
Тарасенко Е. А. 53  
Тарасова О. А. 103  
Тартаковский В. А. 89  
Темирбулатова С.И. 104  
Титов А. А. 153  
Тихонова Е. В. 55  
Толстошеев А. И. 76  
Толстунов М. И. 57  
Трофимов Б. А. 103  
Трофимова Т. В. 59  
Трухин В. О. 61  
Тулина Н. Л. 149  
Туриева А. А. 70  
Тюхай Е. А. 20  
Уварова А. В. 62  
Урсова А. С. 64  
Устименко Ю. П. 149  
Фам Суан Тхао 96  
Федорова Л. С. 37  
Фефелова А. А. 66  
Филатов В. Ю. 145  
Финкельштейн А. Л. 72  
Фролова Е. А. 114  
Фукс С. Л. 145  
Халявина Ю. Г. 108, 131  
Хитрин С. В. 145, 151  
Хлесткин В. К. 99  
Цветков Д. С. 68  
Цветкова Н. С. 68  
Чевела В. В. 3  
Червякова Т. М. 153  
Черепанов В. А. 64  
Чечиль Е. В. 159  
Чониашвили Э. Т. 70  
Широковская Ю. С. 155  
Широколобова И. С. 72  
Шмакова О. А. 151  
Шмуйлович К. С. 82  
Шорохов М. В. 157  
Шупыро Ю. А. 147  
Югай С. М. 11  
Юмагулова Р. Х. 116  
Якупова Л. Р. 116  
Ярош Е. В. 159  
Domukhovskaya E. A. 161  
Fedorova E. A. 73  
Levchenko O. N. 161  
Markov V. F. 73  
Marque S. R. A. 123  
Maskaeva L. N. 73  
Shirokovskaya Y. S. 161  
Tulenin S. S. 73

*Научное издание*

## **ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ ГЛАЗАМИ МОЛОДЕЖИ**

Тезисы докладов Всероссийской научной конференции,  
посвященной 80-летию химического факультета ИГУ

ISBN 978-5-9624-0765-4

*Материалы печатаются в авторской редакции*

Темплан 2013 г. Поз. 19

Подписано в печать 13.05.2013 г. Формат 60x90 1/16  
Уч.-изд. л. 6,6. Усл.-печ. л. 10,8. Тираж 100 экз. Заказ 34

Издательство ИГУ  
664003, Иркутск, бульвар Гагарина, 36