

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 – 2014

Тезисы докладов
Всероссийской научной конференции
с международным участием

Иркутск, 26–28 мая 2014 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 Р111–03–001**

Редакционная коллегия:

И. А. Бабенко, канд. хим. наук А. В. Кашевский

Т33

Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи – 2014 : тез. докл. Всерос. науч. конф. с междунар. участием. Иркутск, 26–28 мая 2014 г. / ФГБОУ ВПО «ИГУ» ; Ин-т нефте- и углехим. синтеза ; Иркут. науч. центр СО РАН. – Иркутск : Изд-во ИГУ, 2014. – 123 с.

ISBN 978-5-9624-1006-7

Материалы отражают результаты исследований по двум научным направлениям: «общая и неорганическая химия» и «Органическая химия».

Предназначены для студентов, аспирантов и преподавателей вузов химического, химико-технологического и медицинского профилей, а также научных работников химических институтов.

УДК 541(063)+542(063)

ББК 24л0

Научное издание

Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи – 2014

Тезисы докладов Всероссийской научной конференции с международным участием

Материалы печатаются в авторской редакции

Темплан 2014 г. Поз. 9

Подписано в печать 14.05.2014. Формат 60×90 1/6

Уч.-изд. л. 4,5. Усл.-печ. л. 7,7. Тираж 100 экз. Заказ 56

Издательство ИГУ; 664003, Иркутск, бульвар Гагарина, 36

ISBN 978-5-9624-1006-7

© ФГБОУ ВПО «ИГУ», 2014

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРАКТИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ПРЕПАРАТОВ ИЗ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ БИОМАССЫ ЛИСТВЕННОЙ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ, ПИЩЕВОЙ И СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЕЙ

В. А. Бабкин

доктор химических наук, профессор

ФГБУН Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского

Сибирского отделения РАН (ИрИХ СО РАН)

Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1

E-mail: babkin@irioh.irk.ru

Для повышения биодоступности и снижения токсичности известного противовирусного препарата арбидола механохимическим синтезом получен его водорастворимый клатрат с арабиногалактоном (АГ) – полисахаридом из лиственницы сибирской. Предварительное тестирование полученного препарата показало, что он обладает выраженным противовирусным действием в условиях тестирования *in vitro*, снижая вирусные титры на 2,5–3,0 lg относительно контроля инфекционной активности. Достоверно установлено, что доза введенного арбидола в составе клатрата может быть снижена в три раза при сохранении адекватного уровня противовирусной активности немодифицированного препарата.

Аналогично синтезирован клатрат АГ с противогриппозным препаратом ремантадином что позволило существенно снизить токсичность ремантадина. Это исследование открывает возможности создания эффективных противовирусных препаратов нового поколения.

При механохимической обработке происходит разрушение кристаллической решетки лекарственного вещества и его молекулярное диспергирование в матрице полисахарида. Сравнение ИК и ЯМР ^{13}C спектров механокомпозитов со спектрами исходных веществ и их необработанной смеси свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия использованных субстратов с АГ.

Проведено исследование по оценке эффективности и безопасности биокомпозита АГ (95 %) с дигидрохверцетином (ДКВ, 5 %), полученного механохимическим синтезом. В исследовании оценивалось влияние данного биокомпозита на переносимость и эффек-

тивность лечения у пациентов, получающих стандартную химиотерапию по поводу злокачественных новообразований. Использование биокомпозита в сочетании со стандартной химиотерапией хорошо переносится пациентами и приводит к уменьшению токсичности лечения, профилактики гематологических осложнений и улучшению качества жизни пациентов.

Биофлавоноид дигидрокверцетин при хранении в растворах этилацетата и ацетонитрила не обнаруживает изменения в энантиомерном составе. Однако при хранении вещества в спирте происходит снижение содержания наиболее биологически активного (+)2R3R-изомера, что наблюдается, начиная с первого дня хранения. Этот факт имеет значение при выборе технологических параметров выделения ДКВ из древесины.

По проекту ОХНМ в 2013 г. создана опытная установка по ранее разработанной технологии получения дигидрокверцетина (ДКВ) с содержанием не менее 96 % наиболее биологически активного (+)2R3R-изомера.

При исследовании полученного препарата на модели энтеровирусной инфекции показано, что при развитии у мышей панкреатита и миокардита снижается репродукция вируса на три порядка, это выше, чем действие применяемого на практике синтетического препарата рибавирин.

Параллельно с получением противовирусных препаратов на основе экстрактивных соединений биомассы лиственницы проводятся работы по созданию экономически выгодной и экологически безопасной технологии производства из отходов лесопиления лиственницы дешевого комплексного комбикорма для сельскохозяйственных животных, обладающего лечебно-профилактическим действием при различных болезнях молодняка продуктивных животных.

Полученные результаты применения комбикорма на сельскохозяйственных животных следующие (по сравнению с контролем): увеличение среднесуточных привесов поросят на 30–37 %; увеличение живой массы телят за 18 мес. на 7,8 %; увеличение удоев коров за период лактации на 14,5 %.

ИРКУТСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. А. Е. ФАВОРСКОГО СО РАН

А. В. Иванов

доктор химических наук

*ФГБУН Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского
Сибирского отделения РАН (ИрИХ СО РАН)
Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1*

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук (ИрИХ СО РАН), до недавнего времени Иркутский институт органической химии (ИрИОХ), – один из первых академических институтов Восточной Сибири. Он основан в 1957 г. по Постановлению Президиума АН СССР. Первым директором – организатором Института – стал член-корреспондент АН СССР М. Ф. Шостаковский. Ближайший сподвижник классика органической химии академика А. Е. Фаворского, он заложил основы динамичного развития крупнейшей Российской химической школы – школы Фаворского на сибирской земле. Институт сразу же выдвинулся на передовые позиции мировой химической науки в области химии ацетилена и кремния (особенно кремнийацетиленовых соединений).

Начиная с 1970 г., когда директором ИрИОХа стал член-корреспондент АН СССР (позже академик РАН) М. Г. Воронков – уже тогда крупнейший авторитет в области химии органических соединений кремния и серы – Институт получил второе дыхание. Под его руководством разворачиваются пионерские исследования в области химии гипервалентного кремния, карбофункциональных и биологически активных кремнийорганических соединений, металлоорганических соединений, высокотемпературного синтеза органических производных серы. Институт начинают посещать многие известные зарубежные ученые, налаживаются и быстро развиваются международные связи.

В 2000 г. Институту присвоено имя А. Е. Фаворского – одного из основоположников и классика органической химии. Институт давно стал кузницей кадров высшей квалификации: за все годы здесь подготовлено около 250 кандидатов и более 50 докторов наук.

О новизне и оригинальности исследований Института, их практической нацеленности красноречиво говорят его многочисленные авторские свидетельства и патенты – на сегодня их более 1560.

Институт продолжает фундаментальные и прикладные исследования в области направленного синтеза полезных продуктов из нефти, газа и угля, главным образом, через ацетилен и его производные, содержащие кислород, азот, серу, селен, теллур, фосфор, кремний, германий, олово, фтор, хлор, бром, йод, литий, натрий, палладий, платину и другие элементы. Это вполне естественно, так как ацетилен – важное химическое сырье, на базе которого можно синтезировать почти все, что сегодня производится химической и химико-фармацевтической промышленностью. Ацетилен гораздо активнее этилена и пропилена и потому более удобен как универсальный «строительный блок» для органического синтеза.

Вот почему химия ацетилена остается одним из главных направлений Института. По-прежнему в центре внимания ученых Института находятся органические соединения кремния необычной валентности, принесшие Институту мировую известность. Новое название Института лучше отвечает традиционному профилю исследований Института в области органической, элементоорганической, координационной, макромолекулярной, биоорганической, технической, прикладной химии и химии древесины и природных соединений и соответствует характеру решаемых им задач.

Основная цель ученых ИрИХ – фундаментальные исследования строения и химического поведения сложных молекул для направленного конструирования веществ с заданными свойствами. Для этого открывают новые химические реакции (закономерности химической формы движения материи, – см. реакции Воронкова, Трофимова), изучают их механизмы, реализуют новые типы химических связей. На их основе получают новые коммерчески ценные продукты и материалы: лекарства, экологически безопасные пестициды, регуляторы роста растений, полимеры, душистые вещества, сорбенты, иониты, комплекситы и экстрагенты металлов и загрязнителей, ингибиторы коррозии, добавки к топливам и маслам, материалы для микроэлектроники и литиевых аккумуляторов нового поколения и т. д.

С 1987 по 2001 г. на базе института функционировал Научный совет по проблеме «Химия и технология органических соединений серы» Министерства промышленности, науки и технологий РФ.

Сегодня в Институте больше внимания уделяется региональным проблемам: химии древесины, природным соединениям, выделяемым из сибирских растений, экологии региона и озера Байкал, концепциям угле-газо-нефтехимического и лесохимического комплексов Восточной Сибири. Последнее особенно важно, ибо Приангарью будет принадлежать ведущая роль в неизбежной геополитической переориентации России на страны Юго-Восточной Азии и Тихоокеанского региона.

РЕАКЦИИ α -ГАЛОГЕНЕНОВ С N-НУКЛЕОФИЛАМИ

А. Ю. Рулёв

доктор химических наук

А. Р. Романов

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

Как известно, нуклеофильное винильное замещение ($S_N\text{Vin}$) атома галогена (или любой другой хорошей уходящей группы) в неактивированных алкенах осуществляется с трудом. Однако введение вицинальной или геминальной электроноакцепторной группы (в данном случае карбонильной) существенно облегчает такие реакции. Несмотря на кажущуюся простоту, взаимодействие α -галогененов с аминами – многостадийный $\text{Ad-S}_N\text{-E}$ процесс, приводящий в зависимости от строения исходных реагентов к карбонилсодержащим капто-дативным аминоалкенам [1], карбо- или гетероциклам (рис. 1). Одним из важных факторов, определяющих результат всего каскада превращений, является природа активирующей функции EWG.

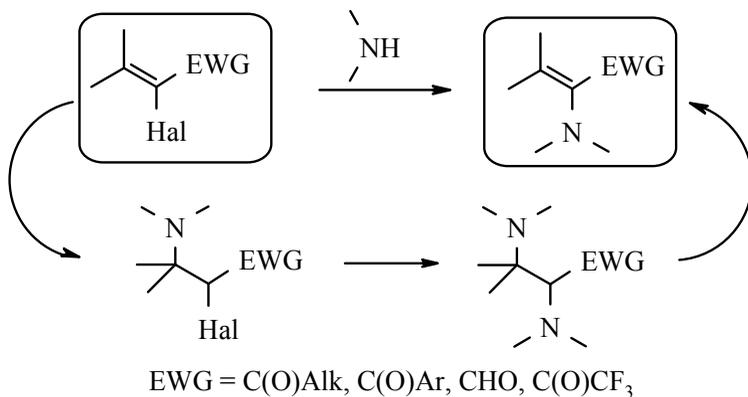


Рис. 1

При взаимодействии CF_3 -броменоенов, содержащих арильный фрагмент, с вторичными аминами промежуточно образующийся

капто-дативный аминокетон претерпевает внутримолекулярную циклизацию в инденол **1** (рис. 2). При наличии заместителя в *мета*-положении бензольного кольца образуется смесь двух изомерных инденолов [2; 3].

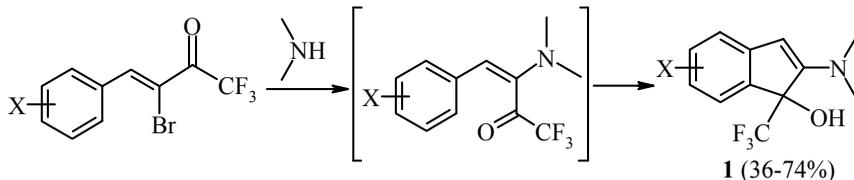
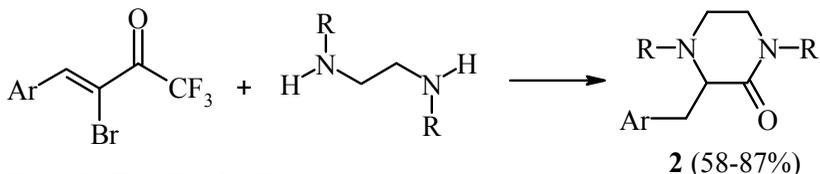


Рис. 2

Введение N,N-бинуклеофилов в реакцию с α -галогенкетонами открывает возможность одноступенчатого синтеза производных пиперазина. Так, единственным продуктом реакции CF₃-бромкетонов с симметрично замещёнными производными этилендиамина является пиперазинон **2** (рис. 3). Механизм этой необычной реакции предполагает образование капто-дативного аминокетона как ключевого интермедиата [4].



R = Me, Et, *i*-Pr, Cy, Bn

Ar = Ph, 3-MeC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 3-MeOC₆H₄, 2,5-(MeO)₂C₆H₃

Рис. 3

Таким образом, реакции α -галогенкетонов с азотсодержащими нуклеофилами открывают возможности синтеза разнообразных соединений, строение которых зависит от природы нуклеофила и EWG исходного кетона.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-03-00063-а.

Литература

1. Рудёв А. Ю. // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 4. С. 317–332.
2. Rulev A. Yu., Ushakov I. A., Nenajdenko V. G., Balenkova E. S., Voronkov M. G. // Eur. J. Org. Chem. 2007. Vol. 2007, N 35. P. 6039–6045.
3. Rulev A. Yu., Ushakov I. A., Nenajdenko V. G. // Tetrahedron. 2008. Vol. 64, N 35. P. 8073–8077.
4. Rulev A. Yu., Muzalevskiy V. M., Kondrashov E. V., Ushakov I. A., Romanov A. R., Khrustalev V. N., Nenajdenko V. G. // Org. Lett. 2013. Vol. 15, N 11. P. 2726–2729.

ПРОБЛЕМА ИДЕНТИФИКАЦИИ КЛЕЁВ ПРИ ТАМОЖЕННОМ КОНТРОЛЕ

И. С. Рязанцев

*Экспертно-криминалистическая служба – региональный филиал
Центрального экспертно-криминалистического таможенного
управления г. Иркутск
Россия, 664039, Иркутск, ул. Гоголя, 53*

Познания в отношении клеёв практически для каждого человека начинаются с детства, а знания человечества о клеях уходят корнями в глубокую древность (Древний Рим, Древний Египет, Библейские тексты).

Сейчас клеи широко используют в авиа-космической, автомобильной, деревообрабатывающей, строительной отраслях промышленности.

При такой продолжительной «истории клея» и его распространенности мы должны однозначно понимать, что такое клей и знать о нём всё. На практике же оказывается вовсе не так.

В справочной литературе понятия «клей» и «адгезив» приводятся как равнозначные и раскрываются единственным образом: **клеи (адгезивы) – композиции на основе веществ, способных соединять (склеивать) различные материалы благодаря образованию между их поверхностями и клеевой прослойкой прочной адгезионной связи.** Других определений практически не встречается.

Но в терминах Товарной номенклатуры внешнеэкономической деятельности таможенного союза (далее, ТН ВЭД ТС или товарная номенклатура) не все вещества и композиции, способные склеивать, признаны клеями.

Основными определяющими факторами являются:

- 1) природа клея,
- 2) фасовка нетто-массой не более 1 кг,
- 3) наличие добавок, недопустимых для полимеров в первичной форме¹.

¹ Согласно примечанию 6 к группе 39 ТН ВЭД ТС в товарных позициях 3901–3914 термин «первичные формы» означает жидкости (дисперсии эмульсии, суспензии и растворы), пасты, блоки неправильной формы, куски, порошки, гранулы, хлопья и аналогичные насыпные формы.

Клеи принято разделять на **неорганические** и **органические**. К последним, в свою очередь, относят клеи **природные** и **синтетические**.

Неорганические клеи (глины, цементы, силикаты и др.) и природные клеи (казеиновые, альбуминовые, желатиновые, на основе крахмалов или декстринов) лишь изредка пересекают границу Таможенного союза. Большого внимания заслуживают **синтетические клеи** – товары, преимущественно классифицируемые по товарным позициям 3506 и 3901–3913 ТН ВЭД ТС. Именно при их идентификации возникают проблемы, особенно остро проявляющиеся при исследовании поливинилацетатных дисперсий.

Товарная позиция ТН ВЭД ТС 3506 включает готовые клеи, приготовленные на основе полимеров 39 группы ТН ВЭД ТС. Согласно тексту пояснений к данным товарным группам: **основной отличительной особенностью клеёв является наличие веществ, присутствие которых недопустимо в полимерах**, например восков. При этом *полимеры в первичных формах могут иметь в своем составе отвердители, вспомогательные реагенты и ускорители, пластификаторы, стабилизаторы, наполнители и красящие вещества.*

Основная проблема состоит в том, что **не существует перечня добавок, используемых исключительно при изготовлении клеёв**, нет единого мнения о том, какие вещества следует считать «недопустимыми» для товаров группы 39 ТН ВЭД ТС.

Таможенными экспертами проведен сбор справочной информации о возможных добавках и подробный анализ экспертной практики разных регионов. По результатам анализа предполагалось обозначить перечень недопустимых для полимеров соединений, по крайней мере тех, которые удавалось обнаружить.

В результате выявлено следующее.

В качестве **ускорителей** в клеях присутствуют *алифатические амины (для эпоксидных олигомеров)* в количестве 0,5 – 3 масс. %.

Среди **наполнителей** известны: 1) *порошкообразные металлы и их оксиды, различные соли, нитриды бора и алюминия, кремнезём, каолин и глины, асбестовые и стеклянные волокна, стеклоткани, сетки и др.*; улучшают эксплуатационные свойства клеевых соединений, повышают термостойкость и др.; 2) *наполнители-экстендеры (балластные, удешевляющие добавки): мелкодисперсные порошки, растворимый лигнин и порошкообразные частично отвер-*

жеденные полимеры; 3) порошкообразные хроматы стронция, бария, кальция, соединения свинца, молибдат цинка – наполнители для улучшения антикоррозионных свойств. Оптимальное содержание наполнителя величина индивидуальная (1 – 10 масс. %).

В качестве загустителей, например для цианакрилатных клеев используют различные полимеры: *полиалкилцианакрилаты, их сополимеры со стиролом, эфиры целлюлозы, поливинилацетали, уретановый каучук и др.*

Тиксотропные добавки (обеспечивающие способность удерживаться на поверхности, в том числе на вертикальной, не стекая с нее): *аэросилы, оксид алюминия, кремниевые кислоты, силикаты алюминия и кальция, бентонит, измельченный асбест.* Вводимое количество: до 5 масс. %.

Антипирены – вещества, подавляющие способность материала к горению (придание огнестойкости): 1) неорганические наполнители: *гидроксиды алюминия и магния, мелкодисперсный кремний, мел, порошкообразный асбест, бораты цинка и бария, ферроцен, соединения сурьмы (Sb_2O_3), вольфрамат натрия;* 2) хлор- и бромсодержащие органические вещества: *хлорпроизводные алифатических, ароматических и циклоалифатических соединений, декабромбифенил, пентабромфенол и др.;* 3) *элементоорганические соединения и др.*

Вещества, повышающие липкость клеев: *канифоль и её эфиры, синтетические политерпены, полиэфирные олигомеры и смолы на основе углеводов, акриловые водные дисперсии.*

Пластификаторы: *эфиры фталевой, себаценовой, фосфорной и других кислот, а также продукты природного происхождения (нефтяные битумы, каменноугольные смолы).* Вводимое количество: до 30 масс. %.

Растворители: *2-бутоксизтанол, смеси ароматических углеводов с бензином или гексаном, смеси толуола, бензина, метилэтилкетона и пр.*

Биоцидные добавки (консерванты): *метил- и хлорметилизотиазолин, бензизотиазолин, формальдегид или вещества, выделяющие формальдегид.*

Из всего этого многообразия «добавок», «недопустимыми» для полимеров и свойственными исключительно клеям, являются

те, которые обеспечивают или усиливают адгезивные свойства² – **агенты липкости**. В некоторых справочниках эти вещества называют *«вещества или материалы, повышающие липкость клея»*.

Следовательно, исходя из экспертной практики и требований примечаний и пояснений к Товарной номенклатуре внешнеэкономической деятельности таможенного союза единственное решение проблемы идентификации (однозначного разграничения полимеров от клеев на их основе) видится в исследовании товаров с целью установления наличия или отсутствия в них таких соединений, как: ***канифоль и её эфиры, синтетические политерпены, полиэфирные олигомеры и смолы на основе углеводов***.

При их наличии товар следует признавать клеем (товарная позиция 3506 ТН ВЭД ТС), в случае их отсутствия идентифицировать товар как полимер в первичной форме (группа 39 ТН ВЭД ТС), независимо от указаний производителя на этикетке.

Данное убеждение представляю на суд ученым читателям.

² *Адгезия* – поверхностное явление, приводящее к сцеплению между приведенными в соприкосновение разнородными материалами под действием физико-химических сил.

СЕКЦИЯ
«Общая и неорганическая химия»

МОГУТ ЛИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ БЫТЬ ПАНАЦЕЕЙ ОТ БОЛЕЗНЕЙ

К. Е. Алексеева, А. С. Воронов, Г. Н. Королева

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

В настоящее время на Российском рынке представлен огромный ассортимент биологически активных добавок к пище (БАД) как отечественного, так и зарубежного производства. Цель их внедрения – благородна: БАД – универсальные комплексы для оздоровления и улучшения функционирования практически всех систем организма. В отличие от лекарственных средств, включающих биологически активные вещества в лечебных целях и дозах, которые обычно в десятки и сотни раз превышают физиологическую потребность здорового человека, БАД используют с целью восполнения дефицита этих веществ в количествах, находящихся в пределах физиологических потребностей человека и применяют с пищей во время еды. БАД рекомендуют применять для оптимизации рациона питания при различных заболеваниях: органов дыхания и пищеварения, сердечно-сосудистой системы, почек и мочевыводящих путей, эндокринной системы и нарушения обмена веществ, репродуктивной системы, кожи, костно-суставной системы, органов зрения, уха, горла, носа, аллергических и онкологических заболеваниях.

К сожалению, сегодня наблюдается наплыв на фармацевтический рынок фальсифицированной и некачественной продукции. По этой причине требуется всесторонний контроль состава этой продукции, а, следовательно, разработка новых, точных, высокочувствительных и экспрессных методик анализа. Особый интерес представляют витамины, вводимые в БАД, поскольку они играют огромную роль в жизнедеятельности организма.

Целью данной работы явилось установление наличия водорастворимых витаминов (С, В1, В2, В3, В6) в различных БАД методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Для исследования взято 11 видов широко используемых БАД. Предварительно изучено спектрофотометрическое и хроматографи-

ческое поведение пяти индивидуальных витаминов. Установлено, что все они поглощают при 260 нм и хорошо разделяются в градиентном режиме в фосфатном буферном растворе с pH = 6,85 элюентами, содержащими 3,0; 10,0; 30,0; 40,0 % метанола. Все БАД после пробоподготовки хроматографировали в выбранных условиях.

Установлено, что ряд БАД, такие как «Трансферфактор Кардио» и «ВЮ МАХ», содержат витамина С больше, чем указано в аннотации, на 10–30 %. В пяти БАДах не обнаружен витамин В6. Что касается витамина В3, то наши результаты весьма неоднозначны, поскольку с медицинской и фармацевтической точки зрения никотиновая кислота и никотинамид оказывают одинаковое влияние на организм человека – это витамин В3, противопеллагрическое средство (РР). С точки зрения химика – это два вещества, которые по-разному поглощают в УФ-области спектра и дают неодинаковые сигналы, поэтому и результаты получаются неоднозначные при равных концентрациях. А поскольку в аннотации не указано, что именно введено в БАД, установить истинное содержание практически невозможно. Медицинские справочники не дают точного определения этому витамину. Фармацевты к витамину В3 относят никотиновую кислоту, ниацин, ниацинамид, никотинамид и мы не можем знать, что точно добавил производитель в свой препарат. Полученные данные по витамину В2 практически полностью соответствуют аннотации. Однако в «Компливите» содержание его занижено, что может быть связано с некачественным производством этого препарата.

Таким образом, следует весьма осторожно относиться к применению БАД, поскольку содержание активных лекарственных веществ часто не соответствует действительности, и, следовательно, они не могут являться панацеей от всех болезней.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ОСНОВЕ НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА

К. В. Аришина, З. А. Михайловская

*Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина
Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19*

Работа посвящена исследованию возможности получения, установлению специфики структуры и свойств кислородно-ионных проводников на основе молибдата висмута, замещенного марганцем и железом. Замещение $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ возможно в позиции молибдена и изолированных атомов висмута. Общие формулы исследуемых твердых растворов можно выразить как: $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, где $\text{Me} = \text{Mn}$, $x \leq 0,5$; $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Me}_x\text{O}_{34\pm\delta}$, где $\text{Me} = \text{Fe}$, $x \leq 0,35$ и $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34\pm\delta}$, где $x \leq 0,3$; $y \leq 0,3$.

$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ проявляет себя как перспективный одномерный кислородно-ионный проводник: перенос заряда в структуре осуществляется анизотропно, вдоль колонок $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$. Колончатые фрагменты ориентированы вдоль оси u , и окружены кислородно-молибденовыми полиэдрами и изолированными ионами висмута.

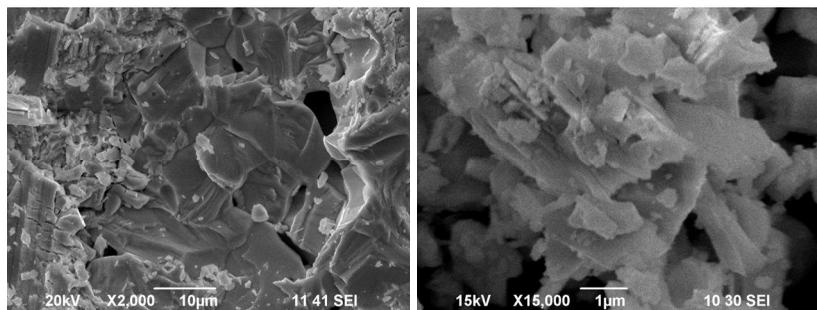


Рис.1. Изображения поверхности образца $\text{Bi}_{12,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Mo}_5\text{O}_{34,5}$, полученные во вторичных и электронах: скола таблетки (слева); порошка (справа)

Все образцы синтезированы по стандартной керамической технологии. Твёрдые растворы замещения $\text{Vi}_{13}\text{Mo}_{4,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{34\pm\delta}$ и $\text{Vi}_{12,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, кроме того, были синтезированы раствором золь-гель методом. Фазовый состав контролировали посредством РФА. Определены области гомогенности твердых растворов и области существования их структурных модификаций. Показано увеличение симметрии элементарной ячейки с триклинной до моноклинной с возрастанием концентрации допанта. Рассчитаны параметры элементарной ячейки. Проведенный химический анализ и рентгеновский микроанализ с дисперсией по энергиям показали соответствие состава синтезированных порошков номинальному составу, заложенному при синтезе. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена поверхность и объем спеченных керамических образцов, полученных молибдатов висмута. Изображение поверхности образца $\text{Vi}_{12,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Mo}_5\text{O}_{34,5}$ приведено на рис. 1. Определена низкая пористость и высокая плотность спекания образцов. Избранные составы аттестованы методом импедансной спектроскопии. Показано существенное увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением.

Работа выполнена при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках программы развития УрФУ; грантов РФФИ № 12-03-00464, 12-03-31119.

КОМПЛЕКСЫ ХРОМА(III) С СЕМИКАРБАЗОНАМИ, ТИОСЕМИКАРБАЗОНАМИ И ГУАНИЛГИДРАЗОНАМИ 1-ВИНИЛПИРРОЛ-2-КАРБАЛЬДЕГИДАМИ

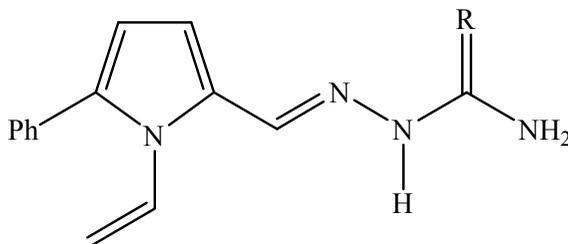
И. А. Бабенко, А. И. Вильмс

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

В настоящее время синтез новых комплексных соединений (КС) на основе d-элементов осуществляется для решения тех или иных конкретных задач в различных каталитических процессах.

В связи с широким применением КС переходных металлов VI и VIII групп побочных подгрупп периодической системы в качестве эффективных катализаторов для процессов селективной олиго- и полимеризации этилена в высшие α -олефины (бутен-1, гексен-1 и октен-1), актуальной является задача синтеза новых КС хрома(III) с различными N,O,S-донорными лигандами, поскольку катализаторы на основе хромкомплексных соединений являются лидерами в селективной тримеризации этилена в гексен-1.

В качестве лигандов для синтеза новых КС хрома(III) нами опробованы семикарбазоны, тиосемикарбазоны и гуанилгидразоны 1-винилпиррол-2-карбальдегидов [1], впервые полученные и выделенные ранее в ИрИХ им. А. Е. Фаворского СО РАН, которые представлены общей формулой:



R = O, S, NH

Анализ литературных данных показал, что синтезы КС с аналогичными лигандами были успешно осуществлены для таких переходных металлов, как Zn (II), Cd(II), Hg(II) [2] и Cu(I) [3]. При этом полученные комплексы выделены в виде индивидуальных веществ и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа.

Обзор литературных данных позволил нам предложить ряд методик для осуществления синтезов КС на основе Cr(III) с указанными выше N,O,S-донорными лигандами.

По результатам проведенной работы успешно выполнены синтезы новых КС Cr(III), которые выделены в виде порошков с предполагаемой общей формулой $\text{CrCl}_n(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{R})_m$, где R = S, O, NH, а n и m изменяются в интервале от 1 до 3, и исследованы комплексом физико-химических методов.

В дальнейшем планируется исследование полученных КС в качестве потенциально активных катализаторов в реакциях олиго- и полимеризации этилена с целью получения высших α -олефинов.

Литература

1. Михалева А. И., Иванов А. В., Васильцов А. М., Ушаков И. А., Ма J. S., Yang G. // Химия гетероцикл. соединений. 2008. Т. 9. С. 1384–1390 (пер. версия: Mikhaleva A. I., Ivanov A. V., Vasil'tsov A. M., Ushakov I. A., Ma J. S., Yang G. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2008. Vol. 44, N 9. P. 1117–1122).
2. Castineiras A., Carballo R., Perez T. // Polyhedron. 2001. Vol. 20, N 5. P. 441–448.
3. Lobana T. S., Rekha, Butcher R. J. // Transition metal chemistry. 2004. Vol. 29, N 3. P. 291–295.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoO}_{3\pm\delta}$

Ю. А. Барыкина, О. С. Каймиева, М. В. Морозова

*Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина
Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира 19*

Оксиды с высокой электронной и кислородно-ионной проводимостью находят широкое применение в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), а также в плотных керамических мембранах для выделения кислорода из газовых смесей. К таким соединениям относятся перовскитоподобные сложные оксиды на основе замещенного LaCoO_3 , которые могут служить в качестве электродов для висмут-содержащих электролитов.

Целью настоящей работы является синтез, исследование структурных и транспортных свойств соединений на основе LaCoO_3 . В качестве допантов выбраны ионы Bi^{3+} на позиции La.

Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoO}_{3\pm\delta}$ ($x = 0,0-0,5$) были синтезированы по стандартной керамической технологии, с использованием цитратного метода, а также с помощью механохимической активации. В качестве исходных соединений взяты Bi_2O_3 , La_2O_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Co_3O_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 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 определено, что соединения обладают ромбоэдрической симметрией (Пр. гр. $R-3C$). Были рассчитаны параметры элементарных ячеек, рентгенографическая плотность.

Методом лазерной дифракции определены размеры частиц порошков. Максимум распределения приходится на область 2–20 мкм в случае твердофазного метода синтеза и 2–10 мкм для цитратного метода.

Исследование морфологии поверхности спеченного брикета и локального химического состава $\text{La}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{CoO}_{3\pm\delta}$, полученного твердофазным методом, выполнено с использованием РЭМ JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионного анализатора JEOL JED 2300. Показано, что образец неоднородный.

Электропроводность исследована методом импедансной спектроскопии в режиме охлаждения в интервале температур 800–200 °С.

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

**ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И СОСТОЯНИЕ
КИСЛОРОДНО-ВОДОРОДНЫХ ГРУПП
В ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИФТОРИДАХ
НА ОСНОВЕ $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$**

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

*Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина
Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19*

В связи с бурным развитием новых технологий и необходимостью конструирования различных электрохимических устройств, в том числе топливных элементов, важной задачей становится поиск перспективных материалов, которые можно использовать в качестве электролитических мембран, анодов или катодов. Для этих целей необходимы соединения, проявляющие проводимость по различным типам носителей, в том числе – протонную проводимость.

Ниобат $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ относится к классу двойных перовскитов со структурной разупорядоченностью в кислородной подрешетке. В атмосфере с низким содержанием паров воды он проявляет кислород-ионную проводимость в широком температурном интервале, а при увеличении влажности, при температурах ниже 500 °С, диссоциативно поглощает воду и становится преимущественно протонным проводником. Можно полагать, что введение в анионную подрешетку ионов другой природы значительным образом повлияет на подвижность кислорода и, как следствие, протонов. При этом близость ионных радиусов ($r(O^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$, $r(F^-) = 1,33 \text{ \AA}$), электронных конфигураций и электроотрицательностей атомов кислорода и фтора создают благоприятные предпосылки для синтеза новых фтор-замещенных фаз.

В настоящей работе синтезированы твердые растворы $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0,5x}F_x$ ($0 \leq x \leq 1,4$), изучены процессы их гидратации и идентифицированы кислородно-водородные группы (методы синхронного термического анализа, масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии).

По данным синхронного термического анализа и масс-спектрометрии гидратированных фаз составы способны поглощать

воду. Основная потеря массы наблюдается в температурном интервале 300–500 °С, что обусловлено удалением H₂O. Одновременно на ДСК кривой фиксируется размытый эндотермический эффект. С дальнейшим повышением температуры происходит монотонное уменьшение массы до полной стабилизации ее значения при температурах выше 800 °С. Рассчитаны пределы гидратации и их зависимость от содержания фтора в образце. Наблюдается тенденция к уменьшению количества внедряемой воды при увеличении содержания допанта. Других возможных летучих веществ (CO₂, O₂, HF) не было обнаружено.

ИК-спектры подтверждают наличие кислород-водородных групп в структуре образцов. Основные полосы поглощения полиэдров, содержащие тяжелые атомы ниобия и обусловленные изменением длин Nb⁺⁵–O связей и углов O–Nb⁺⁵–O, лежат в области ниже 900 см⁻¹ следовательно, полосы, лежащие выше этой области, можно однозначно отнести к колебаниям OH_n-групп. Для всех изученных составов в спектрах регистрировалась сильная широкая несимметричная полоса в области 2800–3500 см⁻¹, что характеризует валентные колебания различных типов гидроксильных групп ν(OH).

Область частот, соответствующая деформационным колебаниям групп M–OH δ(M–OH–M), представлена полосами ~1450 см⁻¹ (в виде раздвоенного пика) и ~1110 см⁻¹. Отсутствие в области деформационных колебаний полос ~1600 см⁻¹ (δH–O–H) и ~1700 см⁻¹ служит надежным доказательством отсутствия в структуре сложных оксидов молекул воды H₂O и ионов гидроксония H₃O⁺. В спектрах также имеется слабовыраженная полоса с частотой 2050 см⁻¹, соответствующая смешанным колебаниям (составной частоте деформационных и вибрационным), которая обычно не используется для идентификации кислородно-водородных групп.

Таким образом, можно сделать вывод, что основной формой кислородно-водородных групп в гидратированных твердых растворах Ва₄Са₂Nb₂O_{11-0,5x}F_x являются энергетически неравноценные OH⁻-группы.

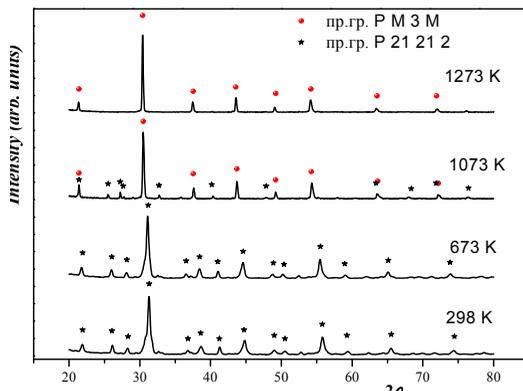
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОКСИДОВ $\text{BaFe}_{1-x}(\text{Co},\text{Y})_x\text{O}_{3-\delta}$

А. В. Брюзгина, А. С. Урусова, Т. В. Аксёнова, О. В. Русских

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина
Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира 19

Объектами настоящего исследования являются допированные по В-подрешетке ферриты бария $\text{BaFe}_{1-x}(\text{Co},\text{Y})_x\text{O}_{3-\delta}$.

Рентгенографические данные для $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ хорошо описывались в орторомбической ячейке (пр. гр. $P21212$), с параметрами: $a = 5,958 \text{ \AA}$, $b = 16,502 \text{ \AA}$, $c = 11,008 \text{ \AA}$. Было установлено, что в зависимости от температуры феррит бария имеет различную кристаллическую структуру, изменения которой показано на рис. 1.

Рис. 1. Рентгенографические данные BaFeO_3

Показано, что введение иттрия в подрешётку железа приводит к образованию твёрдого раствора $\text{BaFe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, стабилизируя кубическую перовскитовую структуру. Из данных РФА установлено, что замещение железа на кобальт привело к образованию твёрдых растворов состава $\text{BaFe}_{0,9-x}\text{Y}_{0,1}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ с $0 \leq x \leq 0,15$. Дифрактограммы образцов были проиндексированы в рамках кубической ячейки, пространственная группа $Pm3m$. В ходе работы методом полнопрофильного анализа Ритвелда рассчитаны структурные параметры и значения R-факторов для твёрдых растворов состава $\text{BaFe}_{0,9-x}\text{Y}_{0,1}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (табл. 1).

Таблица 1

Структурные параметры и значения R -факторов для составов $\text{BaFe}_{0,9-x}\text{Y}_{0,1}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ и содержание кислорода в оксидах

<i>(Pm3m</i> пространственная группа, Ва (0,5; 0,5; 0,5), Fe/Y/Co (0; 0; 0), О (0,5;0;0))							
x	a , Å	V , (Å) ³	$d_{\text{Fe/Y/Co-O}}$, Å	R -параметры			Содержание кислорода (3- δ)
				$R_{\text{ВГ}}$, %	R_f , %	R_p , %	
0,00	4,090(1)	68,41(3)	2,049(0)	0,52	0,35	8,48	2,62*
							2,60**
0,05	4,086(1)	68,20(1)	2,047(1)	0,87	0,68	8,3	—
							2,57**
0,10	4,081(1)	67,97(1)	2,043(4)	1,47	1,25	7,27	2,55*
							2,53
0,15	4,078(3)	67,81(4)	2,041(2)	1,37	0,98	7,6	—
							2,51**

* – ТГ, ** – йодометрическое титрование

Получены зависимости содержания кислорода от температуры в $\text{BaFe}_{0,9-x}\text{Y}_{0,1}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ методом высокотемпературной термогравиметрии (ТГ). Абсолютное значение содержания кислорода определено двумя методами: йодометрическим титрованием и полным восстановлением образца в токе водорода непосредственно в ТГ-установке. Данные хорошо коррелируют друг с другом.

С помощью метода дифракции лазерного луча определён размер частиц порошков $\text{BaFe}_{0,9-x}\text{Y}_{0,1}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (рис. 2).

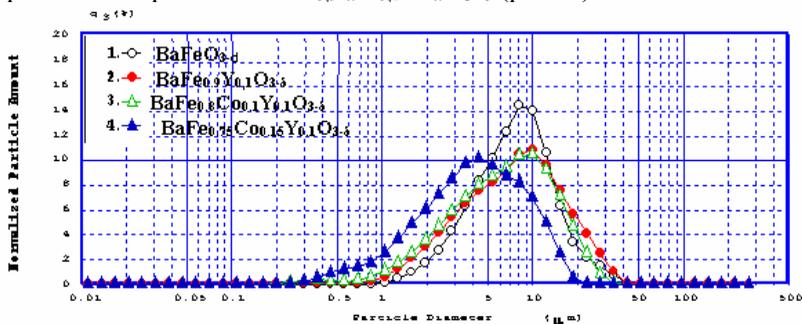


Рис. 2. Гранулометрический состав порошков

Показано, что с увеличением степени замещения железа на кобальт размер частиц уменьшается.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОД ОЗЕРА ИЛИМ

Д. В. Вильянен, В. И. Гросс, Л. А. Минеева

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

Озеро Илим находится в 14 км к северо-востоку от г. Усть-Илимска. С северной стороны в озеро впадает руч. Слияние, а ручей, вытекающий с южной стороны, является притоком р. Малой Ярославы. Визуально озеро имеет практически круглую форму, максимальная глубина – 111 м, диаметр – около 250 м.

Примечательно то, что в оз. Илим не обитает рыба, что и вызвало наш интерес. Вода прозрачная, бесцветная; дно каменистое, покрыто слоем песка 2–3 см.

Для характеристики химического состава вод были отобраны пробы с озера (из центра) и двух указанных ручьев 7 февраля 2014 г. В ходе исследований использованы гидрохимические методы. Атомно-абсорбционным методом определено содержание железа, кадмия, никеля, кобальта, меди, марганца, свинца, цинка; атомно-эмиссионным – натрия, калия, лития.

Анализ полученных данных показал, что минерализация всех трех объектов исследования мала – 170 мг/дм³.

В анионном составе преобладают гидрокарбонат-ионы (110–113 мг/дм³). Содержание сульфат-ионов составляет 9–10 мг/дм³, хлорид-ионов – 0,71–1,0 мг/дм³.

Из катионов главенствующим является кальций (20–21 мг/дм³), на долю магния приходится 6,8–8 мг/дм³. Для вод этих источников характерно соотношение $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$.

Важно отметить, что в воде наблюдается повышенное содержание железа (0,33–0,40 мг/дм³) и кремния (4,60–6,25 мг/дм³).

Величина pH колеблется в пределах 6,75–7,20. Содержание кислорода составляет 10,1–11,4 мг/дм³.

Щелочность воды 1,80 мг·экв, жесткость 1,68 мг·экв.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ γ -ТИОЛ- И ТИОГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА

Н. А. Гельфанд, И. В. Свистунова

*Дальневосточный федеральный университет
Россия, 690091, Владивосток, ул. Октябрьская, 27*

β -дикетонатные комплексы – координационные соединения, находящие широкое применение в качестве катализаторов органических реакций, стабилизаторов полимеров, сдвигающих реагентов в ЯМР спектроскопии. Интерес к γ -тиогалогензамещенным ацетилацетонатам дифторида бора обусловлен прежде всего их высокой реакционной способностью, позволяющей вводить борхелатный цикл в кремнийорганические матрицы, получать функциональные материалы на их основе. В то же время экспериментальное исследование этих соединений затруднено в связи с их малой устойчивостью. В настоящей работе представлены результаты квантово-химического моделирования структуры и электронных спектров γ -тиогалогензамещенных ацетилацетонатных комплексов дифторида бора.

Расчеты выполнены методом DFT/B3LYP5 в базисном наборе def2-TZVP. Моделирование вертикальных электронных переходов проведено методом TDDFT/B3LYP5 в том же базисном наборе.

Согласно расчетным данным геометрическое строение комплексов сходно (рис.): атом бора находится в тетраэдрическом окружении атомов фтора и кислорода, причем длина связи B–O во всех случаях примерно на 0,17 Å больше, чем B–F. Дикетонатный цикл имеет излом по линии O...O, т. е. атом бора не лежит в плоскости цикла. С увеличением атомного радиуса заместителя при сере увеличиваются и длина связи S–X, и валентный угол C–S–X: от 1,348 Å и 98,50° в случае F₂BAcAcSH до 1,743 Å и 105,56° для F₂BAcAcSI.

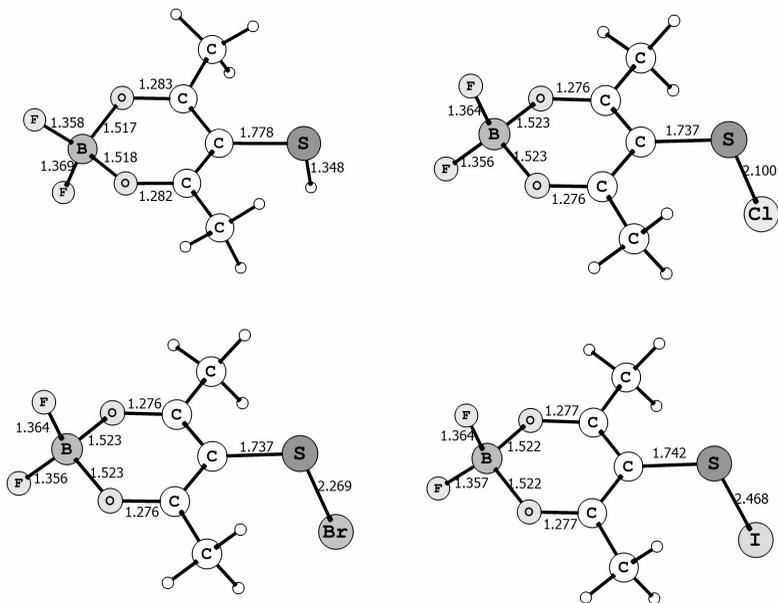


Рис. Геометрическое строение комплексов

В исследовании молекул особое место отводится изучению их электронного строения, поскольку именно оно обуславливает особенности как геометрии, так и реакционной способности молекул. Так, введение заместителя в γ -положение приводит к изменениям в электронной структуре комплексов: в сравнении с ацетилацетонатом дифторида бора во всех соединениях верхней занятой становится орбиталь, локализованная на сульфенилгалогенидном фрагменте.

В рассчитанных спектрах поглощения в ряду $F_2BAcAcSH - F_2BAcAcSCl - F_2BAcAcSBr - F_2BAcAcSI$ наблюдается bathochromный сдвиг. Первая длинноволновая полоса обусловлена переносом электронной плотности с γ -заместителя на дикетонатный цикл и имеет малое значение силы осциллятора в связи с чем в экспериментальных спектрах не проявляется. Наиболее интенсивная полоса вызвана электронным переходом $\pi_3 \rightarrow \pi_4$ (ВЗМО-1 \rightarrow НСМО), сопровождающимся перераспределением электронной плотности внутри хелатного кольца.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ КАДМИЯ(II) С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ И ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНОАТО)-ХРОМАТ(III)-ИОНОМ

Ю. Р. Гиниятуллина

Кузбасский государственный технический университет

им. Т. Ф. Горбачева

Россия, 650000, Кемерово, ул. Весенняя, 28

В последние годы практическое применение полимерных соединений и теоретические вопросы химии полимеров определяли развитие исследований в этой области. В настоящее время большое внимание уделяется неорганическим и элементоорганическим полимерам. Это вызвано возможностью использования их как материалов с наноразмерными монодисперсными порами. Интересным свойством координационных полимеров любой размерности является их способность переплетаться, образуя пространственно неразделимые, но химически не связанные конгломераты. Известно, что кристаллы, содержащие такие конгломераты, проявляют особые механические, электрические, магнитные, оптические и каталитические свойства.

Образцы комплексов хлорида кадмия с ϵ -капролактамом закристаллизовались из водных растворов $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и ϵ -капролактама в мольных соотношениях 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 и 1:6. С помощью рентгенофазового анализа установлено, что индивидуальные соединения кадмия с ϵ -капролактамом соответствуют составу 1:1 (I) и 1:2 (II). Координационное соединение кадмия(II) с ϵ -капролактамом состава $[\{\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_5\}_2\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ [Cd(ϵ -C₆H₁₁NO)₄ Cr(NCS)₆] (III) получили путем смешения разбавленных водных растворов $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (А), $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и ϵ -капролактама и $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Б), $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и ϵ -капролактама. Полученные соединения имеют идентичный состав (данный вывод сделан на основании ИК спектроскопического и рентгенофазового анализов). При синтезе комплекса $[\{\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_5\}_2\text{Cr}(\text{NCS})_6][\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4 \text{Cr}(\text{NCS})_6]$ необходимо соблюдать кислотность среды (pH > 4) и концентрацию исход-

ных растворов ($0,125M < C < 0,5M$). Выпавший осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Полученные соединения представляют собой мелкокристаллические вещества белого (комплексы **I** и **II**) и сиреневого (комплекс **III**) цвета устойчивые при хранении на воздухе.

Плотность соединения **III**, определенная пикнометрическим методом в толуоле, составила $1,44 \text{ г/см}^3$, что находится в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа ($1,458 \text{ г/см}^3$).

По данным ИК спектроскопии в комплексах **I** и **II** наблюдается смещение полосы валентных колебаний карбонильной группы ϵ -капролактама (1665 см^{-1}) в низкочастотную область на 42 и 18 см^{-1} соответственно. В координационных соединениях, полученных из **A** и **Б**, наблюдаются основные полосы поглощения изотиоцианатных ($\nu(\text{CN}) = 2123 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{CN}) = 2080 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{CS}) = 869 \text{ см}^{-1}$, $\delta(\text{NCS}) = 482 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{CN}) = 2124 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{CN}) = 2080 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{CS}) = 869 \text{ см}^{-1}$, $\delta(\text{NCS}) = 482 \text{ см}^{-1}$ для соединений, полученных из **A** и **Б** соответственно) и карбонильных групп ϵ -капролактама ($\nu(\text{CO}) = 1624 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{CO}) = 1625 \text{ см}^{-1}$ для соединений, полученных из **A** и **Б** соответственно). Смещение полосы валентных колебаний карбонильной группы ϵ -капролактама (1665 см^{-1}) в низкочастотную область в соединениях **I**, **II** и **III** свидетельствует о получении комплексов кадмия с координацией ϵ -капролактама через атом кислорода карбонильной группы. Присутствие двух полос поглощения $\nu(\text{CN})$ в соединении **III** говорит о наличии концевых и мостиковых NCS^- групп.

По дифрактограммам соединений, полученных из **A** и **Б**, установлено, что для них характерен одинаковый набор межплоскостных расстояний, что подтверждает их идентичный состав.

По данным рентгеноструктурного анализа координационное соединение **III** состоит из бесконечных анионных цепочек $[(\text{Cd}(\epsilon\text{-Cpl})_4)(\text{Cr}(\text{NCS})_6)]_n^{n-}$ и трехъядерных катионных комплексов $[\text{Cd}(\epsilon\text{-Cpl})_5]_2[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^+$, расположенных между цепочками. И в анионных цепочках и в катионных комплексах реализована мостиковая функция роданидной группы.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ КАДМИЯ(II) ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПОЛИСИЛОКСАНОМ

А. Я. Голуб, Л. К. Неудачина

*Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина
Россия, 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51*

Сложность состава кадмийсодержащих объектов наряду с низкими концентрациями металла затрудняет определение аналита известными инструментальными методами. В связи с этим возникает необходимость предварительного концентрирования металла и его отделения от матрицы образца. Одним из способов решения этих задач является применение сорбционных материалов. В качестве сорбентов хорошо себя зарекомендовали функционализированные полисилоксаны, впервые полученные в ИОС УрО РАН «золь-гель»-методом. Возможность одновременного синтеза матрицы и ее модифицирования в единой реакционной среде позволяет существенно расширить сорбционные возможности поглотителя. Полисилоксан, химически модифицированный тиокарбамидными группами, ПСХМТ, за счет наличия нескольких сорбционных центров является перспективным в отношении концентрирования и разделения целого ряда металлов [1].

В настоящем исследовании показано, что при использовании универсальной буферной системы количественного извлечения кадмия(II) удастся достичь из умереннощелочных растворов при рН 10 (логарифм коэффициента распределения приближается к 1,5). В этом случае сорбируемость металла составляет 0,15–0,16 ммоль/г. Сорбция в кислых растворах затруднена конкурентным протонированием аминогрупп сорбента.

В щелочной области рН ПСХМТ также извлекает цинк(II), медь(II), никель(II), кобальт(II). Следовательно, исследуемый полисилоксан может быть использован для группового концентрирования переходных металлов. Металлы, способные образовывать анионные формы в кислых средах, а также металлы, координирующиеся преимущественно серосодержащими лигандами, эффективно отделяются от перечисленных выше переходных металлов путем из-

менения условий сорбции. Так, выявлена [1] высокая селективность групп полисилоксана к ионам платины(IV) при pH 2–4, висмута(III) в сильноокислых средах, свинца(II) при pH 4–8. Кроме того, при pH 4–5 в отсутствие платиноидов в значительных количествах извлекается медь(II).

Исследование сорбции ряда металлов из аммиачно-ацетатных растворов при совместном присутствии выявило значительное влияние эквимольных количеств цинка(II), кобальта(II), свинца(II) и меди(II) на эффективность сорбента в отношении извлечения ионов кадмия(II). При этом наблюдается падение коэффициента извлечения до 30 %, а максимум сорбции смещается влево и находится при pH 8. Образование относительно устойчивых аммиачных комплексов кадмия, вероятно, также затрудняет координацию металла с функциональными группами полисилоксана.

Интересно, что характер зависимостей, полученных в данном исследовании, аналогичен характеру зависимостей, выявленных для аминированного полисилоксана. Это свидетельствует о том, что наиболее вероятным центром координации кадмия(II) является атом азота аминогруппы полисилоксана.

Изучение кинетики сорбционного процесса показало, что равновесие достигается в течение 30 мин, что выгодно отличает ПСХМТ от таких широко используемых материалов, как цеолиты, почвы и др. Время полусорбции составляет менее 5 мин. Косвенно это подтверждает лимитирующий характер диффузионной стадии сорбции, однако полученная экспериментальная зависимость удовлетворительно описывается кинетической моделью псевдо-второго порядка, что свидетельствует о существенном вкладе стадии химического взаимодействия в кинетику процесса.

Попытка исследовать термодинамический аспект взаимодействия ионов металла с поверхностью полисилоксана к настоящему времени позволила лишь констатировать, что при концентрации до 10^{-4} моль/дм³ изотерма сорбции кадмия(II) имеет вид изотермы Генри, дальнейшее повышение содержания металла в условиях эксперимента приводит к его осаждению.

Литература

1. Неудачина Л. К., Голуб А. Я., Ятлук Ю. Г. [и др.] // Неорган. материалы. 2011. Т. 47, № 4. С. 492–498.

СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА [H(dms_o)₂]₂[OsX₆] (X = Cl, Br)

**Е. В. Доброхотова, Е. К. Кулгышкина,
О. В. Рудницкая, Е. А. Фортальнова**

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

Диметилсульфоксид (CH₃)₂SO – широко используемый апротонный растворитель и амбидентный лиганд, в кислой среде легко протонируется, образуя димерный катион [H(dms_o)₂]⁺. Известно, что при взаимодействии кислот H₂MCl₆ (M = Pt, Ir, Os) с ДМСО выделяются соединения [H(dms_o)₂]₂[MCl₆]. Реакцией H₂OsBr₆ с ДМСО в ацетоне нами получен бромосоединение [H(dms_o)₂]₂[OsBr₆].

Строение комплексов [H(dms_o)₂]₂[OsCl₆] (**1**) и [H(dms_o)₂]₂[OsBr₆] (**2**) установлено методом PCA; соединения изоструктурны, параметры элементарных ячеек приведены в табл.1.

Одним из интересных свойств как свободного, так и координированного диметилсульфоксида является его способность к дезоксигенированию с образованием диметилсульфида под действием различных агентов (HX, PCl₃, SOCl₂ и др.) или температуры.

Термогравиметрический анализ комплексов **1** и **2** в квазиизотермическом режиме нагрева (20–120 °C и 20–80 °C соответственно) показал, что изменение кривых ТГ, ДТА и ДТГ носит аналогичный характер, но разложение комплекса **2** начинается при более низкой температуре (~55 °C), чем комплекса **1** (~70 °C) и максимум первого эндо-эффекта наблюдается при 80 °C (рис. 1), в отличие от 104 °C для **1**.

Ранее было показано, что нагревание комплекса **1** при 135 °C приводит к образованию диметилсульфидного комплекса [Os(dms)₂Cl₄] (**3**) [1].

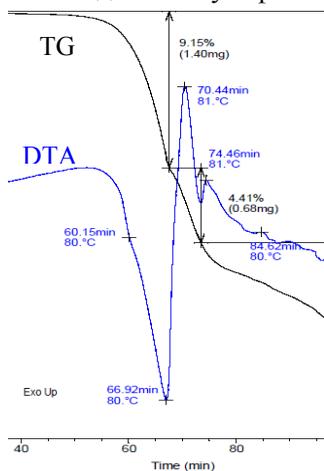


Рис. 1. Термограмма **2**
(Q режим)

Ранее было показано, что нагревание комплекса **1** при 135 °C приводит к образованию диметилсульфидного комплекса [Os(dms)₂Cl₄] (**3**) [1].

Нагревание комплекса **2** при 80 °С через 35 мин приводило к образованию смеси жидкой и кристаллической фаз и одновременному выделению $\text{HBr}_{(г)}$. После окончания выделения HBr (2,5 ч) потеря массы составила ~30 %. Остаток, представляющий собой коричневую пастообразную массу, хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент этилацетат:гексан = 1:10). Из первой фракции получены темно-фиолетовые кристаллы, идентифицированные как диметилсульфидный комплекс осмия(IV) $[\text{Os}(\text{dms})_2\text{Br}_4]$ (**4**).

ИК спектры комплексов **3** и **4** содержат полосы поглощения $\rho(\text{CH}_3)$ и $\delta(\text{CH}_3)$ и в области 4000–400 cm^{-1} полностью совпадают; в ПМР спектрах растворов **3** и **4** в CDCl_3 присутствуют синглетные сигналы при 5,75 и 4,96 м. д. соответственно.

Строение комплексов **3** и **4** установлено методом РСА, оба соединения имеют транс-строение и кристаллизуются в моноклинной сингонии, параметры элементарных ячеек приведены в табл. 1.

Таблица 1

Рентгеноструктурные данные

Соединение	1	2	3	4
Пр. гр.	P-1	P-1	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /c
Z	1	1	2	2
a, Å	7,7732(2)	7,9241(4)	7,1617(4)	7,1748(14)
b, Å	8,9209(3)	9,1701(5)	7,1779(4)	7,1462(14)
c, Å	9,8176(3)	10,2644(5)	11,4702(7)	12,811(3)
α, °	69,0120(10)	67,5250(10)	90	90
β, °	72,2170(10)	71,0670(10)	92,5330(10)	103,074(4)
γ, °	67,4330(10)	66,5990(10)	90	90

Таким образом, термическое превращение $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsX}_6]$ сопровождается дегидрогалогенированием, дезоксигенированием ДМСО и приводит к образованию диметилсульфидных комплексов *trans*- $[\text{Os}(\text{dms})_2\text{X}_4]$ (X = Cl, Br).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-31766 мол_а).

Литература

1. Кукушкин Н. Ю., Крылов В. К., Ларионова Ю. Е. [и др.] // Журн. общ. хим. 1995. Т. 65, вып. 6. С. 881–883.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФОАМИДОВ В СРЕДЕ ДМСО

Н. А. Думанская, Г. Б. Недвецкая

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

Объектами исследования явились впервые синтезированные сульфонамиды, с общей формулой RSO_2NH_2 ($\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CF}_3$), которые являются основой для создания соединений, содержащих в своей структуре несколько фармакофорных групп. Такие препараты являются высокоселективными против всех стадий развития переносчиков и способны к распаду в природе на малотоксичные продукты, что имеет большое социальное и экономическое значение в условиях загрязнения окружающей среды.

Значение термодинамических констант электролитов в среде выбранного растворителя позволяет прогнозировать синтез новых соединений, а также возможность их количественного определения. Особый интерес представляет сильноосновный растворитель ДМСО, в котором известны pK_A многих органических веществ. О константах диссоциации сульфонамидов, проявляющих NH -кислотность в этом растворителе, имеются отрывочные сведения.

Впервые определены константы диссоциации (NH -кислотность) соединений потенциометрическим методом в ДМСО. Определение констант диссоциации (pK_A) проводили из кривых потенциометрического титрования. В качестве стандарта использовали бензойную кислоту ($\text{pK}_\text{A}(\text{ДМСО}) = 11,0$). Значения констант характеризуются высокой воспроизводимостью, коэффициент вариации находится в пределах 0,54–0,01 %. Диапазон изменения констант диссоциации NH -группы для сульфонамидов 10–14 единиц pK_A . Синтезированные сульфонамиды являются более слабыми кислотами, чем бензойная, за исключением тех, которые имеют в своем составе заместитель $\text{R} = \text{CF}_3$. Обнаружено, что NH -кислотность сульфонамидов контролируется эффектом полярных заместителей в фенильном фрагменте фармакофорных групп.

На основании найденных значений констант диссоциации были установлены взаимосвязи значений pK_A с величинами потенциалов полунейтрализации, взятых из кривых титрования (рис. 1). Обнаруженная зависимость $pK_A = f(E_{1/2})$ для соединений позволяет прогнозировать константы NH-кислотности для вновь синтезированных соединений в среде ДМСО по величине $E_{1/2}$.

Анализ кривых потенциометрического титрования показал, что высота скачка потенциала индикаторного электрода находится в линейной зависимости от величины константы диссоциации сульфонамидов (рис. 2). Это не противоречит общетеоретическим представлениям кислотно-основного взаимодействия и косвенно подтверждает достоверность определенных констант кислотности NH-группы исследуемых соединений.

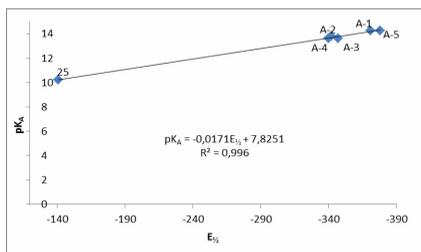


Рис. 1. Зависимость потенциалов полунейтрализации сульфонамидов от pK_A в среде ДМСО

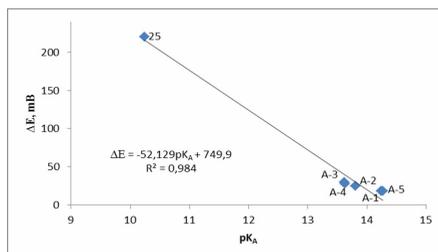


Рис. 2. Зависимость высоты скачка потенциала на кривых титрования сульфонамидов от pK_A в среде ДМСО

Показана возможность количественного потенциометрического определения сульфонамидов в основном растворителе ДМСО. Полученные кривые по кислотно-основному типу взаимодействия имеют четко выраженный скачок потенциала индикаторного электрода. Результаты определения характеризуются высокой внутрилабораторной прецизионностью, коэффициент вариации не превышает 3,65–13,97 %. Правильность оценена методом «введено – найдено».

Полученные величины констант позволили провести теоретическое прогнозирование возможности количественного потенциометрического титрования исследуемых соединений различной силы и их двойных и тройных смесей с помощью номограмм. Результаты прогнозирования подтверждены потенциометрическим титрованием соответствующих соединений и их смесей.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФОСФАТА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ

К. А. Ильенко, Л. М. Димова

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

Особенностью неорганических ионитов является их избирательность. К ним относятся сорбенты на основе солей четырехвалентных металлов (циркония, титана, германия, свинца, олова), синтезу которых посвящено большое число работ. В последнее время уделяется внимание их модифицированию. Наименее изученным является фосфат титана(IV), свойства которого можно изменять, вводя различные модификаторы.

Целью данной работы явилось получение модифицированного фосфата титана(IV), изучение его сорбционных характеристик.

Синтезированы сорбенты со следующими соотношениями металл:модификатор: 1:0,1; 1:0,25; 1:2; 1:4. Синтез фосфата осуществлялся методом прямого осаждения ортофосфорной кислотой из раствора хлорида Ti(IV). В качестве модификатора была использована лимонная кислота. Модификатор вводился в систему в момент синтеза.

Все полученные образцы для установления их структуры исследованы комплексом физико-химических методов: ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрический анализ.

Полученные образцы являются рентгеноаморфными состава $Ti(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$. ИК-спектры подтверждают наличие аморфного фосфата титана, линии лимонной кислоты отсутствуют, имеются полосы адсорбционной воды, что хорошо согласуется с данными термогравиметрического анализа. Потеря массы составляет 23,72 % при максимуме 160 °С.

Для сорбентов с лучшими обменными свойствами определили оптимальные условия сорбции. Для модифицированного фосфата титана оптимальное время контактирования с раствором равно 8 ч. Рабочая область pH находится в интервале от 2 до 5. Формы кривых потенциометрического титрования позволяют следить за измене-

ниями фазового состава сорбентов в процессе сорбции. Кривые титрования имеют идентичный характер, что говорит о подобии кислотно-основных свойств.

На показатели сорбции ионов щелочных металлов оказывает влияние величина отношения твердой фазы к жидкой (Т:Ж). Результаты представлены в табл. 1.

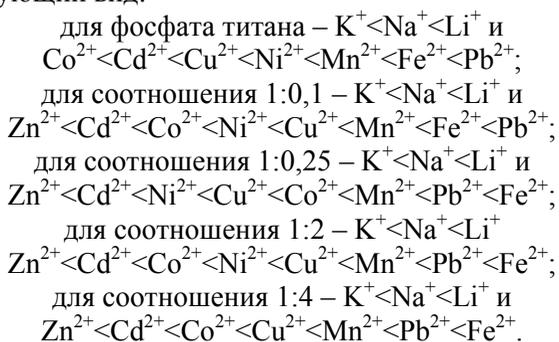
Таблица 1

Зависимость ионообменной активности от соотношения твердой фазы к жидкой

Соотношение Т:Ж	Е, %; (1:0)	Е, %; (1:0,1)	Е, %; (1:4)
1:25	96	99	74
1:50	87	97	81
1:100	69	81	67
1:150	43	60	65
1:200	50	51	69

Для образцов, по мере увеличения количества вводимого модификатора, улучшаются сорбционные характеристики. Введение модификатора нарушает упорядоченность структуры, за счет чего сорбция на модифицированных образцах гораздо выше.

Для всех образцов установлена сорбционная способность. Для определения концентрации металлов использовали методы эмиссионной фотометрии пламени и атомной абсорбции. По результатам проведенных исследований ряды селективности для сорбентов имеют следующий вид:



По проведенным исследованиям можно судить о том, что модифицированный фосфат титана может работать в агрессивных средах, например, использоваться при очистке сточных вод.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА

О. С. Каймиева, М. В. Морозова

*Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина
Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19*

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективным направлением развития энергосберегающих ресурсов. Поэтому в настоящее время ведется активная разработка компонентов ТОТЭ. Основная задача состоит в поиске электролитных и электродных материалов, которые бы отвечали всем необходимым требованиям: высоким значениям электропроводности, химической и термодинамической совместимости. Среди электродов выделяют материалы на основе перовскитоподобных соединений, таких как манганиты и кобальтиты лантана. Они обладают смешанной электронно-ионной проводимостью и достаточной пористостью, термодинамически совместимы с электролитом.

Целью настоящей работы является получение, рентгеноструктурная аттестация и исследование физико-химических характеристик твердых растворов на основе манганита лантана с общей формулой $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$, где $x = 0,3-0,4$, $y = 0,1-0,5$.

Образцы получены с использованием твердофазного и растворного методов синтеза. В качестве исходных компонентов были взяты: La_2O_3 , Bi_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Синтез проводился ступенчато в интервале температур 600–1200 °С с промежуточными перетирами в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. Растворный метод синтеза реализован с лимонной кислотой с соотношением лимонная кислота : металлические атомы 2:1. Материалы аттестованы с помощью РФА. Изучены процессы фазообразования. Определено, что полученные соединения обладают ромбоэдрической (Пр. гр. $R-3C$) и/или орторомбической (Пр. гр. $Pbmn$) структурой. Определены области гомогенности твердых растворов. Рассчитаны параметры элементарных ячеек и рентгенографическая плотность.

Распределение частиц порошков по размерам определено с помощью лазерного анализатора дисперсности SALD-7101 Shimadzu.

Образцы, полученные твердофазным методом, имеют больший размер частиц порошков – порядка 10–15 мкм, тогда как в случае цитратно-нитратного метода 3–5 мкм. Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ выполнены с использованием прибора термического анализа STA 409 Luxx (NETZSCH, Германия) в интервале температур 25–1200 °С. В качестве материала сравнения был использован Al_2O_3 . Определена убыль массы образцов (~1 %) при температурах выше 600 °С, что связано с частичной потерей кислорода. Дальнейшие исследования проведены на спеченных в брикеты образцах. Методом гидростатического взвешивания оценена объемная плотность образцов, спеченных при 900 °С, равная 76 %. Термическое поведение образцов оценено с использованием дилатометрического анализа (дилатометр DIL-402С). Рассчитано значение КТР исследуемых образцов, равное $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Исследование морфологии поверхности и локальный энергодисперсионный анализ выполнены с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионного анализатора JEOL JED 2300. По полученным микроизображениям определено, что синтезированные образцы однофазные, пористые, межзерненная граница чистая, формируются зерна различных размеров. Сняты цветовые карты распределения элементов по поверхности образца. Определен локальный химический состав образцов, который соответствует формульному значению.

Методом импедансной спектроскопии в режиме охлаждения в интервале температур 800–200 °С исследована электропроводность образцов. По полученным данным построены температурные зависимости электропроводности. Рассчитана энергия активации.

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

СОЗДАНИЕ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДИОКСИДА ТИТАНА

В. А. Корюкова¹, Е. П. Собина²

*¹ Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина
Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19*

*² Уральский научно-исследовательский институт метрологии
Россия, 620000, Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4*

На базе ФГУП «УНИИМ» в настоящее время ведутся работы по созданию государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и диаметра пор твердых веществ и материалов. Основной измерительный блок эталонной установки – это анализатор удельной поверхности и пористости ASAP 2020, производства компании Micromeritics (США).

Для оценки измерительных возможностей анализатора используются дорогостоящие стандартные образцы зарубежного производства, применяемые для измерений широкого спектра сорбционных характеристик. В Государственном реестре для обеспечения единства измерений сорбционных свойств пористых материалов применяются СО отечественного производства с аттестованными значениями только удельной площади поверхности (ГСО 7912–2001). Таким образом, вопрос о создании СО является актуальным.

Синтез, а также дальнейшая аттестация метрологических характеристик необходимы для создания СО на основе диоксида титана, сорбционные характеристики которого могут быть установлены путем проведения измерений газоадсорбционным методом по азоту. Целью синтеза является создание стандартного образца с узким распределением пор по размерам и воспроизводимой величиной удельной поверхности, значение которой лежит в пределах от 100 до 150 м²/г. Выбор диоксида титана в качестве основания СО обусловлен устойчивостью матрицы образца к воздействию окружающей среды при хранении (окисление на воздухе, отсутствие взаимодействия с углекислым газом при комнатной температуре). В рамках данной работы проведен анализ научно-технической литературы по обобщению: параметров синтеза мезопористого, микро-

пористого диоксида титана; регулирования и стабилизации дисперсности, морфологии и фазового состава диоксида титана. Исходя из литературных данных, можно сказать, что наиболее распространённым методом получения TiO_2 является метод темплатного синтеза, который позволяет получать наноразмерные частицы TiO_2 с заданной структурой и свойствами. В качестве титансодержащего компонента был выбран алкоксид титана (бутоксид титана); в качестве темплатов – анионные ПАВ: цетилтриметиламмония бромид и додецилсульфат натрия. В процессе синтеза образцов исследовалось влияние на сорбционные характеристики таких параметров как количество растворителя, ультразвуковая обработка, температура и время отжига образцов.

Исследована зависимость удельной поверхности от температуры и времени отжига. Показано, что величина удельной поверхности существенно зависит от температуры и продолжительности процесса гидролиза при синтезе образца. Результаты исследования образцов на эталонной установке низкотемпературной сорбции азота ASAP 2020 показали, что величина удельной поверхности уменьшается с ростом температуры и времени отжига. Значения удельной поверхности образцов лежат в широком диапазоне от $0,7 \text{ м}^2/\text{г}$ (непористые образцы) до $150 \text{ м}^2/\text{г}$ (мезопористые образцы). Температура и время отжига, необходимые для синтеза мезопористого образца с развитой удельной поверхностью, составляют $700 \text{ }^\circ\text{C}$ и 5 ч соответственно. Данные рентгенофазового анализа показали, что состав образцов низкотемпературной обработки соответствует фазе анатаз; высокотемпературной обработки – фазе рутила.

К настоящему времени на разрабатываемой установке освоена и отработана методика измерений сорбционных характеристик диоксида титана. Измерительные возможности подтверждены при участии в межлабораторной аттестации СО диоксида титана, организованные метрологическим институтом BAM (Германия). Планируется продолжить работы по оптимизации режима синтеза для создания СО диоксида титана с различными значениями удельной поверхности и пористости.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ЭВТЕКТИЧЕСКИХ ИНТЕРФЕЙСОВ $\text{MeMoO}_4|\text{MoO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ba}$)

Е. А. Котенёва, Д. В. Астапова, А. Д. Филиппова

*Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина
Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19*

Актуальной проблемой современной химии твердого тела является формирование и обоснование фундаментальных представлений о межфазных процессах в твердофазных сложнооксидных материалах микро- и нанокompозитной морфологии, поскольку надежно установлено, что величина и характер проводимости композитов формируются именно в интерфейсной зоне.

В данной работе предполагалось получить принципиальные фундаментальные сведения о транспортных свойствах компонентов системы $\text{MeMoO}_4|\text{MoO}_3$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Ba}$).

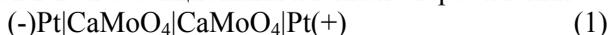
На первом этапе была изучена величина и характер общей проводимости MeMoO_4 и MoO_3 ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Ba}$).

Общую проводимость определяли на RLC-метре P-5030 ($f = 1 \text{ kHz}$) и методом ипедансометрии. Зависимость $\sigma(1/T)$ в интервале $450\text{--}780 \text{ }^\circ\text{C}$ состоит из 2 участков с энергией активации E_a $0,9 \text{ эВ}$ ($T \leq 545 \text{ }^\circ\text{C}$) и $0,5 \text{ эВ}$ ($T \geq 545 \text{ }^\circ\text{C}$) для CaMoO_4 , для BaMoO_4 E_a равна $0,62 \text{ эВ}$ в исследуемом интервале температур, для MoO_3 E_a равна $0,92 \text{ эВ}$ в интервале $440\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Далее изучено поведение CaMoO_4 и MoO_3 в широком диапазоне парциального давления кислорода.

Значения показателя $1/m$ для молибдата кальция лежат в интервале от $-1/7$ до $-1/17$, что указывает на смешанную, но преимущественно электронную проводимость в интервале температур $850\text{--}950 \text{ }^\circ\text{C}$ и для MoO_3 от $-1/10$ до $-1/14$ в интервале температур $500\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$. Увеличение парциального давления кислорода в исследуемых интервалах температур приводит к уменьшению электропроводности.

Природу ионных носителей, ответственных за перенос массы, определяли методом Тубандта при 720 и $765 \text{ }^\circ\text{C}$ с контролем изменения массы брикетов в 2- и 3-секционных ячейках. Через ячейки



пропускали заряд до 150 Кулон. Обнаружено, что масса (+) брикета уменьшается, а (-) брикета увеличивается, что указывает на положительный знак носителей заряда. Поскольку известно, что в CaMoO_4 D^*_{Mo} на 2 порядка выше D^*_{Ca} , то можно полагать, что наблюдаемый катионный перенос осуществляется Mo и O кооперативно, вероятно ионами молибденила $[\text{MoO}_2^{2+}]$. Вероятный механизм электродных реакций следующий:



Выделение MoO_3 на границе (-)Pt| CaMoO_4 по РФА не наблюдали, поскольку при температуре эксперимента он полностью сублимировал. Фазовый состав прианодной области не менялся, так как CaO реагировал с Pt-электродом. Рассчитанные по закону Фарадея числа переноса иона MoO_2^{2+} , лежат в интервале от 0,1 до 0,2.

Авторы признательны А. Я. Нейману за постановку задачи работы и помощь в обсуждении её результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-01209-а. и при финансовой поддержке конкурса молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ Sm–(Ca, Sr)–Co–O

А. В. Маклакова, А. П. Галайда, Н. Е. Волкова

*Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина
Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19*

Целью настоящей работы явилось изучение кристаллической структуры и физико-химических свойств твёрдых растворов, образующихся в системах Sm–(Ca, Sr)–Co–O.

Синтез образцов для исследования проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Заключительный отжиг осуществляли при 1100 °С на воздухе в течение 240 ч с промежуточными перетираньями и последующим медленным охлаждением на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JCPDS и программного пакета Fpeak (ИЕН, УРФУ). Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программ CelRef 4.0, уточнение полнопрофильного анализа Ритвелда в программе FullProf 2008. Термогравиметрические исследования проводили на термовесах STA 409 PC фирмы Netzsch GmbH в интервале температур 25–1100 °С на воздухе. Определение абсолютной величины кислородного дефицита проводили методом окислительно-восстановительного титрования. Химическую совместимость сложных оксидов по отношению к материалу электролита изучали методом контактных отжигов в температурном интервале 800–1100 °С на воздухе.

Установлено, что на воздухе в системе Sm–Sr–Co–O образуется два типа твердых растворов $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ ($0,05 \leq x \leq 0,50$) и $Sm_ySr_{2-y}CoO_{4\pm\delta}$ ($0,9 \leq y \leq 1,3$), тогда как в системе Sm–Ca–Co–O в указанных условиях удалось получить единственный оксид состава $SmCaCoO_{4\pm\delta}$.

Согласно данным РФА твердые растворы $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ имеют перовскитоподобную структуру, а оксиды $Sm_ySr_{2-y}CoO_{4\pm\delta}$ и $SmCaCoO_{4\pm\delta}$ кристаллизуются в структуре типа K_2NiF_4 . Рентгено-

граммы всех однофазных оксидов удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы $I4/mmm$ (рис.).

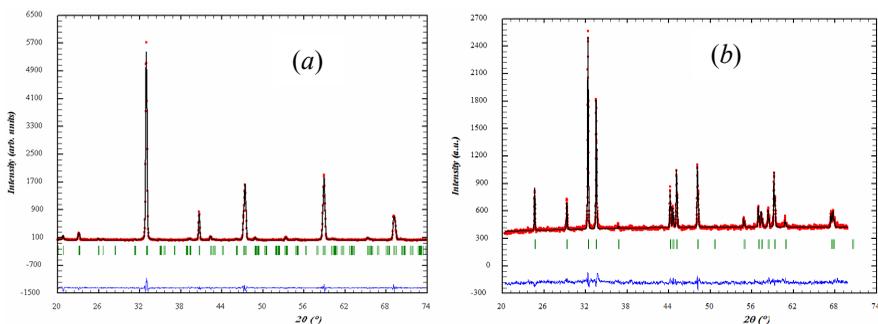


Рис. Рентгенограмма сложного оксида $\text{Sr}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$ (a) $\text{Sr}_{0,7}\text{Sm}_{1,3}\text{CoO}_{4\pm\delta}$ (b), обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда

При увеличении концентрации ионов самария в $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и в $\text{Sm}_y\text{Sr}_{2-y}\text{CoO}_{4\pm\delta}$ наблюдается уменьшение параметров и объема элементарных ячеек для всех сложных оксидов, что связано с меньшим радиусом иона самария по сравнению с ионом стронция ($r_{\text{Sm}^{3+}}=1,38 \text{ \AA}$; $r_{\text{Sr}^{2+}}=1,58 \text{ \AA}$, к. ч. 12).

Показано, что кислородная нестехиометрия δ увеличивается с ростом содержания самария в $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и повышением температуры, а содержание кислорода в кобальтатах $\text{Sm}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_{4\pm\delta}$ и $\text{SmCaCoO}_{4\pm\delta}$ близко к стехиометричному во всем исследованном интервале температур.

Установлено, что сложные оксиды $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0,1; 0,4$) и $\text{Sm}_y\text{Sr}_{2-y}\text{CoO}_{4\pm\delta}$ ($y = 1,1$) индифферентны к электролиту на основе оксида церия ($\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2$) при температурах 800–1100 °С. Электролит на основе диоксида циркония ($\text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_2$) уже при температуре 900 °С взаимодействует со всеми образцами, основная образующая фаза – цирконат стронция SrZrO_3 .

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ В НЕКОТОРЫХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ

А. Д. Непомнящих, А. С. Воронов, Г. Н. Королева

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

Контроль качества лекарственного вещества включает испытание на чистоту конечного продукта фармацевтической промышленности, т.е. определение примесей. Примесями могут быть побочные продукты синтеза; исходные вещества, не полностью прореагировавшие между собой; тяжелые металлы, которые могут попадать в препарат из реакторов и реагентов низкой степени чистоты.

Для анализа на определение примесей выбрана ацетилсалициловая кислота (аспирин), широко применяемая как жаропонижающее, болеутоляющее и кроворазжижающее средство. Этот препарат может содержать в качестве примеси салициловую кислоту, количество которой по стандартам США не должно превышать 0,3 % и по стандартам России 0,5 %, а также некоторые тяжелые металлы, которые оказывают негативное влияние на здоровье человека. Проанализировано 9 препаратов аспирина различных фирм производителей методами высокоэффективной жидкостной хроматографии и атомно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией.

Установлено методом ВЭЖХ, что все фармацевтические препараты содержат салициловую кислоту, причем только один препарат Bayer aspirin удовлетворяет всем стандартам. Российским стандартам соответствует шесть препаратов из девяти изученных.

Определено содержание Zn, Cu, Fe и Pb в изучаемых препаратах. Установлено, что ни один препарат не содержит эти металлы в количествах, превышающих ПДК. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты определения примесей в фармацевтическом
препарате «Ацетилсалициловая кислота» (аспирин)

№	Аспирин, фирма, производитель	Содержание компонентов								
		Салициловая кислота, %	Железо, мг/табл.		Медь, мг/табл.		Свинец, мг/табл.		Цинк, мг/табл.	
			Вода 10^2	ПДК мг/кг	Вода 10^3	ПДК мг/кг	Вода 10^3	ПДК мг/кг	Вода 10^3	ПДК мг/кг
1	Мосхимфарм- препараты им. Н. А. Семашко г. Москва	0,50	8	15	3	30	8	2,0	2	1,0
2	Минмедпром Хабаровский химфармзавод	0,43	3	15	3	30	2	2,0	2	1,0
3	Bayer Aspirin	0,26	9	15	9	30	54	2,0	1	1,0
4	«Медисорб» г. Пермь	0,65	2	15	11	30	58	2,0	2	1,0
5	«ICN полифарм» г. Челябинск	0,45	4	15	12	30	2	2,0	1	1,0
6	Американский аспирин А2	0,43	14	15	7	30	51	2,0	1	1,0
7	«Фармстандарт – Томскхимфарм» г. Томск	0,65	14	15	32	30	2	2,0	1	1,0
8	«Фармстандарт- Лекарства» г. Курск	0,65	1	15	3	30	12	2,0	3	1,0
9	«Обновление» г. Новосибирск	0,50	1	15	18	30	40	2,0	1	1,0

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СМЕШАННЫХ ФОСФАТОВ ОЛОВА(IV) И ТИТАНА(IV)

А. Б. Панзырева, Л. М. Димова

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

Среди многочисленных труднорастворимых соединений-сорбентов внимание исследователей постоянно привлекают фосфаты металлов, поскольку они обладают большей емкостью и избирательностью по отношению ко многим ионам. Есть много исследовательских работ по изучению фосфатов олова и фосфата титана, но данные по изучению смешанных фосфатов ограничены.

Целью работы является синтез смешанных фосфатов Sn(IV) и Ti(IV), исследование их структуры и сорбционных свойств комплексом физико-химических методов.

Фосфаты, содержащие более одного катиона, названы двойными, тройными и т.д. (в общем случае – разнокатионными), а в случае более сложного анионного состава – смешанными фосфатами.

Для достижения поставленной цели были синтезированы образцы с соотношениями Sn(IV):Ti(IV) = 1:0; 1:1; 2:1; 5:1; 1:2; 0:1. Синтез осуществляли методом прямого осаждения путем смешивания хлорида олова(IV) и хлорида титана(IV) в присутствии 10М раствора ортофосфорной кислоты.

Полученные образцы исследованы ИК-спектроскопией, рентгеноструктурным и термогравиметрическим методами.

По данным рентгеноструктурного анализа полученные образцы являются рентгеноаморфными. По результатам ИК-спектроскопии можно предположить, что образование смешанного фосфата возможно при соотношении олово:титан = 5:1; на спектрах все основные полосы смещены в длинноволновую область. ИК-спектры подтверждают присутствие фосфатов титана (1030 см^{-1}) и олова (1075 см^{-1}), а также наличие адсорбционной воды, что хорошо согласуется с данными термогравиметрического анализа. Потеря массы в области температур от 96,3 до 204,6 °С составляет 24,46 %.

Для всех образцов оценена сорбционная способность. Определение концентрации металлов проводили методами эмиссионной

фотометрии пламени и атомной абсорбции. По результатам проведенных исследований ряды селективности для сорбентов имеют следующий вид: для фосфата титана: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ и $\text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$; для фосфата олова: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ и $\text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Fe}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$; для образца с соотношением 1:1: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ и $\text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$; для образца с соотношением 1:2: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ и $\text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$; для образца с соотношением 2:1: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ и $\text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$; для образца с соотношением 5:1: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ и $\text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Fe}^{2+}$.

Из рядов селективности следует, что наиболее эффективно извлекаются свинец, железо, медь, калий.

Существенное влияние на показатели сорбции ионов щелочных металлов оказывает величина отношения твердой фазы к жидкой. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость ионообменной активности от соотношения твердой и жидкой фаз (Т:Ж)

Соотношение Т:Ж	Е, %; (1:2)	Е, %; (1:0)	Е, %; (5:1)	Е, %; (0:1)
1:25	100	100	83	92
1:50	90	90	81	81
1:100	55	55	44	40
1:150	66	65	30	49
1:200	52	52	29	28

Из табл. 1 видно, что целесообразно проводить сорбцию щелочных металлов при отношении Т:Ж = 1:25 и 1:50.

Кислотно-основные свойства фосфатов металлов являются основными параметрами для изучения ионно-обменных свойств. Для установления типа функциональных групп и рабочей области рН использован метод потенциометрического титрования в системе H^+/Na^+ способом отдельных навесок. Полученные образцы являются слабокислотными катионитами. Синтезированные сорбенты устойчивы в 1М азотной кислоте, что позволяет предположить возможность использования их в агрессивных средах.

Смешанные фосфаты могут быть использованы при разделении и концентрировании близких по свойствам элементов.

ВЫСОКОСКОРОСТНАЯ ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ НА ТИТАНОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Д. Ю. Руднева, А. В. Кашевский, А. Ю. Сафронов

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

Благодаря применению титана в настоящее время на практике решается множество проблем. Титан используется для изготовления химического оборудования, в авиа- и ракетостроении. Широкое применение титан получил в медицине как инертный биосовместимый материал, пригодный для создания имплантантов. Известно, что образование на поверхности титана пассивной оксидной пленки играет определяющую роль в конструкционных свойствах изделий, изготовленных из этого материала.

Методом циклической вольтамперометрии с высокой скоростью развертки потенциала исследовано электрохимическое поведение титанового электрода в фосфатно-щелочном буферном растворе (0,1М, рН 7,36) и 0,1М водном растворе H_2SO_4 . Титановый электрод, предварительно очищенный, помещали в раствор и измеряли вольтамперограммы при $v = 5$ В/с (рис.).

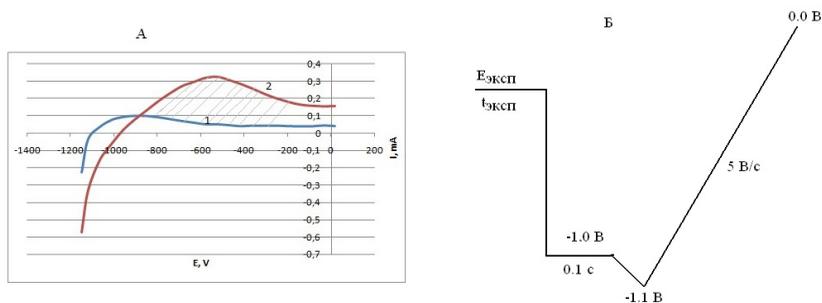


Рис. А – вольтамперные кривые: 1 – измеренные в фосфатном буферном растворе (0,1М, рН 7,36); 2 – 0,1М водном растворе H_2SO_4 ; $v = 5$ В/с, хлорсеребряный электрод сравнения;

Б – программа измерения вольтамперных кривых

Характерной особенностью всех измеренных вольтамперных кривых является наличие широкого анодного пика в области потенциалов от -1,1 до 0,0 В, который появляется только после предварительной катодной поляризации электрода и может быть отнесен либо к окислению продуктов частичного восстановления оксида титана, полученных на катодном ходе кривой, либо к десорбции водорода (в случае, если последний способен адсорбироваться в катодной области потенциалов на поверхности исследованного электрода). Очевидно, что рассматриваемый процесс сильно зависит от рН, поскольку и потенциал пика, и его высота существенно меняются при переходе от нейтрального раствора к раствору кислоты.

Для выяснения природы описанного анодного процесса по площади пика рассчитывали количество электричества (Q_{an}), прошедшего через рабочий электрод. Полученные результаты свидетельствуют о том, что уменьшение рН значительно увеличивает не только высоту пика, но и соответствующее значение Q_{an} . Для оценки влияния условий формирования и роста пассивирующей пленки на поверхности электрода на его электрохимические характеристики данные, полученные на свежеприготовленном электроде, сопоставляли с результатами измерений на состаренной поверхности. Последнюю получали как результат измерения 20 последовательных вольтамперных кривых в интервале от -500 до +1500 мВ. Данные этих исследований позволили выявить еще одно отличие, определяемое фоновым раствором: если в фосфатном буфере Q_{an} практически не зависит от времени выдержки электрода при потенциале, предшествующем измерительному циклу, то в растворе H_2SO_4 Q_{an} увеличивается с увеличением времени выдержки электрода при катодном потенциале.

Полученные результаты позволяют предположить, что свойства титанового электрода определяются не только состоянием его поверхности, но и возможной диффузией в оксидной пленке либо компонентов раствора (протонов), либо продуктов их восстановления.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ВИНИЛТРИАЗОЛА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ЗОЛОТА И ПАЛЛАДИЯ

Е. М. Узлова, Л. П. Шаулина

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

Для концентрирования микроколичеств благородных металлов аналитическое применение нашел сорбционный способ с использованием комплексообразующих сорбентов. Способ отличается эффективностью, экспрессностью, простотой выполнения в агрессивных, технологических растворах с низкой концентрацией элементов.

В статических условиях при комнатной температуре исследованы сорбционные характеристики комплексообразующего сополимера 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) с метилен-бис-акриламидом (МБАА) по отношению к анионным хлоридным комплексам золота и палладия (AuCl_4^- и PdCl_4^{2-}). Сорбционная активность сополимера обеспечивается донорными свойствами атома азота гетероцикла в четвертом положении.

Показано, что с увеличением концентраций азотной и серной кислоты от 1 до 6 М происходит снижение сорбционной активности полимера по отношению к ацидокомплексу золота за счет конкурирующего влияния анионов кислоты при ионообменном взаимодействии. На извлечение палладия изменение кислотности раствора не влияет и поэтому можно предполагать, что сначала идет стадия ионного обмена, но доминирующей является стадия, связанная с координацией палладия по атому азота. Для подтверждения механизма взаимодействия использованы данные ИК- и КР спектроскопии образцов сорбента. Для сополимера наблюдается высокая кинетика извлечения: время установления равновесия – 15 мин, время полусорбции – 5 мин. Из кривых равновесного распределения рассчитаны сорбционная емкость и коэффициенты распределения, которые составляют 450 и 100 мг/г, $2,3 \cdot 10^3$ и $9 \cdot 10^2$ для палладия и золота, соответственно. Выяснено, что в присутствии ионов Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} в соотношении 1:500 палладий извлекается на 80 %. Возможно извлечение палладия в присутствии золота. Ионы палладия элюируются из твердой фазы сорбента раствором тиомочевины в 1М HCl. Сополимер может использоваться в циклах сорбция-десорбция.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ОЛОВА(IV) И ФОСФАТА ТИТАНА(IV)

А. А. Фефелова, Л. С. Фёдорова

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

Получение новых материалов, используемых при решении задач по разделению и концентрированию элементов, остаётся перспективным направлением в науке. Особый интерес в данной области представляют различные сорбенты на основе фосфатов металлов IV группы.

Целью данной работы явилось получение модифицированных фосфатов олова(IV) и титана(IV), изучение и сравнение их сорбционных характеристик.

Были синтезированы две группы сорбентов по четыре образца с соотношением Ме:модификатор = 1:0; 1:0,25; 1:0,5; 1:1. Синтез фосфатов осуществлялся методом прямого осаждения ортофосфорной кислотой из растворов хлоридов Sn(IV) и Ti(IV) соответственно. В качестве модификатора использован гексанитрокобальтат(III) натрия. Модификатор вводился в систему в момент синтеза.

Все полученные образцы для установления их структуры исследованы комплексом физико-химических методов: ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и термогравиметрический анализ. По результатам ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено, что полученные сорбенты имеют аморфную структуру. Результаты термогравиметрического анализа показали, что обе группы сорбентов одинаково устойчивы к термическому воздействию: перестройка структур идет при температуре свыше 800 °С.

Для всех образцов выяснена сорбционная способность. Определение концентрации металлов проводили методами эмиссионной фотометрии пламени и атомной абсорбции. По результатам проведенных исследований установлены следующие ряды селективности для сорбентов: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+$ и $\text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+}$ – для

фосфатов титана; $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+$ и $\text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+}$ – для фосфатов олова.

Как видим, ряды селективности имеют практически идентичный вид. Однако, по сравнению с фосфатами титана сорбция и коэффициенты распределения для фосфатов олова в 1,5–2 раза выше.

Для обеих групп образцов по мере увеличения количества вводимого модификатора улучшаются сорбционные характеристики. Введение модификатора нарушает упорядоченность структуры, за счет чего сорбция на модифицированных образцах гораздо выше. Для сорбентов с лучшими обменными свойствами (соотношение $\text{Me}:\text{модификатор} = 1:1$) определили оптимальные условия сорбции. Для модифицированного фосфата олова оптимальное время контактирования с раствором равно 5 ч, для модифицированного фосфата титана – 8 ч. Оптимальное соотношение объема сорбента с объемом раствора для фосфата олова составило 1:100, для фосфата титана же это соотношение в 2 раза ниже – 1:50. Рабочая область pH находится в интервале 3,5–4,2 для обеих групп сорбентов. Как видим, при одинаковых условиях для фосфата олова требуется меньшее время контакта с раствором для установления равновесия в системе. К тому же, при одинаковом объеме раствора фосфата олова для эффективной сорбции ионов требуется в 2 раза меньше, чем фосфата титана. Таким образом, можем говорить о фосфатах олова как о наиболее эффективной группе сорбентов в случае введения в матрицу данного модификатора.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОСФАТА ОЛОВА(II)

Л. С. Фёдорова, Л. М. Димова, А. А. Фефелова

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

В настоящее время возрастает необходимость синтеза особо чистых веществ. Химия ионообменных материалов предлагает сорбенты для очистки природных, промышленных и бытовых объектов.

Для улучшения ионообменных свойств и селективности в последнее время используется модифицирование сорбентов (на неорганический сорбент наносится вещество, содержащее функциональные группы). В качестве модификаторов используются комплексы переходных металлов, в частности ацетат меди и органические кислоты (лимонная, щавелевая, винная, сульфосалициловая, фталевая кислоты) и др.

Целью данной работы является синтез фосфата олова(II), исследование его структуры и сорбционных свойств комплексом физико-химических методов.

Для достижения поставленной цели синтезированы образцы модифицированного фосфата олова(II) и изучены их ионообменные и физико-химические свойства. Синтез осуществляли методами прямого осаждения. В качестве модификатора использован ацетат меди.

Полученные образцы исследованы ИК-спектроскопией, рентгеноструктурным и термогравиметрическим методами.

Рентгеноструктурный метод анализа показал, что образцы являются как рентгеноаморфными, так и кристаллическими состава $\text{Sn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

ИК-спектры полученных образцов соответствуют фосфату олова(II). При введении ацетата меди наблюдается смещение основных полос и появление линий, соответствующих ацетатным группам. Нарушение кристаллической структуры гидрофосфата олова(II) приводит к появлению дополнительных центров сорбции. Данные по термогравиметрии хорошо согласуются с данными, полученными

ми другими методами. Различия или сходства в составе и структуре ионообменников проявляются в термических эффектах, которые являются чувствительными индикаторами этих изменений.

В результате исследования методом потенциометрического титрования в системе H^+/Na^+ определены константы ионизации сорбентов. Установлено, что целесообразнее проводить сорбцию при pH 4.

Получены ряды селективности исследуемых образцов по отношению к щелочным и переходным металлам соответственно: $Rb^+ > K^+ > Li^+$; $Fe^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$.

Существенное влияние на показатели сорбции ионов щелочных металлов оказывает величина отношения твердой фазы к жидкой (Т:Ж). Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость ионообменной активности от соотношения твердой и жидкой фаз

Соотношение Т:Ж	Без модификатора	Модифицированный (CH_3COO) ₂ Cu	
	Е, %, (образец 1)	Е, %, (образец 3)	Е, %, (образец 6)
1:25	82	51	64
1:50	52	21	29
1:100	34	14	23
1:150	36	9	11
1:200	30	11	13

Из табл.1 видно, что целесообразнее проводить сорбцию щелочных металлов при отношении Т: Ж = 1:25

Синтезированные образцы могут быть использованы для очистки сточных вод.

КИСЛОТНАЯ АКТИВАЦИЯ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

**К. А. Хныкина, К. В. Матвеева, А. Н. Ефремов,
Е. В. Антошкина, О. В. Ракова**

*Южно-Уральский государственный университет
Россия, 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76*

Глинистые минералы обладают высокой способностью к ионному обмену, что совместно с высокой дисперсностью и большой удельной поверхностью обуславливает их повышенную адсорбционную способность. Монтмориллонитовые глины имеют недостаточную сорбционную емкость, поэтому их активируют минеральными кислотами. Кислотная обработка глин позволяет воздействовать на структуру и создавать дефектность кристаллической решетки минерала.

В данной работе исследовали сорбционную способность природных бентонитов Зыряновского месторождения (Курганская область) по отношению к ионам Cu^{2+} , а также их химически модифицированных форм.

В качестве реагентов в процессе кислотной активации использовались 10%-ные растворы серной и соляной кислот, а также 80%-ный раствор фосфорной кислоты. Исследуемые природные сорбенты предварительно измельчали и прокаливали при температуре 100 °С. Высушенную глину смешивали с растворами кислот (соотношение твердое вещество : кислота составляло 1:4 в случае серной и соляной кислот, 1:3 в случае фосфорной кислоты) и выдерживали в течение 4–6 ч на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании. По окончании процесса глину промывали дистиллированной водой для полного удаления сульфат-, хлорид- и фосфат-ионов. Отмытый образец высушивали до постоянной массы.

В данной работе также определяли поглощательную способность нативной и модифицированной глины. Исследование проводили в статических условиях с использованием раствора пятиводного сульфата меди(II), начальная концентрация ионов Cu^{2+} составляла 0,1 ммоль/л при соотношении 1 г глины на 50 мл раствора. Продолжительность сорбции от 1 до 180 минут. По окончании

сорбции суспензию фильтровали и в фильтрате определяли остаточную концентрацию ионов Cu^{2+} .

В результате проведенных исследований было установлено, что незначительное улучшение сорбционных свойств наблюдалось у образца глины, обработанного 10%-ной серной кислотой. В целом же, кислотная обработка природных бентонитов привела к уменьшению сорбционной способности по отношению к ионам Cu^{2+} .

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$

А. А. Чистякова, О. С. Каймиева, М. В. Морозова

*Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина
Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19*

Соединения на основе манганита лантана обладают смешанным электронно-ионным типом проводимости и интересны в качестве электродных материалов для электрохимических устройств. Однако в данной области есть существенные пробелы, включающие выбор подходящих заместителей для улучшения физико-химической совместимости с различными материалами электролитов и определение областей гомогенности получаемых твердых растворов.

Целью настоящей работы является получение и изучение структурных и транспортных особенностей системы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$, где в качестве допанта на позицию лантана был выбран Bi^{3+} .

Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($x = 0,0-0,5$) синтезированы по стандартной керамической технологии и с использованием цитратно-нитратного метода. Аттестацию полученных порошкообразных образцов проводили с помощью РФА. По данным рентгенограмм было определено, что соединения обладают ромбоэдрической (Пр. гр. $R-3C$) и/или орторомбической (Пр. гр. $R-3C$) симметрией при увеличении содержания висмута в образцах. Рассчитаны параметры элементарных ячеек и построены их зависимости от состава.

Методом лазерной дифракции найдено, что распределение частиц порошков по размерам при цитратно-нитратном методе синтеза находится в узкой области 1–10 мкм, а для твердофазного метода – 15–20 мкм. С помощью ДТА (25–1000 °С) зафиксирована убыль массы образцов выше 700 °С на 0,6 %, что связано с частичной потерей кислорода (рис.1). КТР образца $\text{La}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ найден с использованием дилатометрического анализа. Объемная плотность керамики, спеченной при 1100 °С, определена методом гидростатического взвешивания и составляет 85–90 %.

Исследование морфологии поверхности спеченного брикета и локального химического состава $\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{MnO}_{3\pm\delta}$, полученного

твердофазным методом, выполнено с использованием РЭМ JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионного анализатора JEOL JED 2300. Микроизображения показали, что образец гомогенный, пористый. Анализ локального химического состава показал, что содержание металлических элементов в образце составляет $\text{La}:\text{Bi}:\text{Mn} = 0,88:0,09:0,97$.

Изучение электропроводящих характеристик было выполнено с помощью импедансной спектроскопии в режиме охлаждения в интервале температур 800–200 °С.

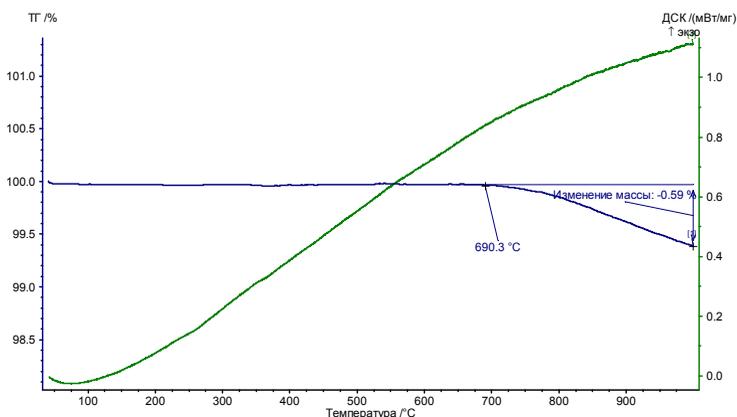


Рис. 1. Дериwатограмма образца $\text{La}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$.

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

КЕРАМИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

**Н. П. Шапкин, И. Г. Хальченко, А. В. Труханенко,
В. И. Разов, А. Л. Шкуратов**

*Дальневосточный федеральный университет
Россия, 690950, Владивосток, ул. Октябрьская, 27*

При использовании в современных технологиях керамических мембран их роль неуклонно возрастает, в связи с их высокими технологическими показателями: термостойкость, вариабельность, механическая и химическая устойчивость. Ранее [1] было показано, что используя такие природные компоненты как клиноптилолит, вермикулит, оксид кремния из рисовой шелухи с небольшими добавками (до 10 %) оксидов циркония или железа и связующего силиката натрия получают недорогие, механически и химически стойкие мембраны с порами от 2,4 до 10,0 нм.

С использованием оксида марганца(IV) были получены мембраны с разным его содержанием (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав мембран № 1–5

№ мем- браны	Содержание элементов, %								
	SiO ₂	ZrO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Cl	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO ₂
1	62,4	12,9	4,8	3,1	2,4	2,2	1,9	1,7	–
2	54,1	7,2	13,6	4,2	2,5	4,1	2,2	2,1	4,2
3	54,8	5,3	8,4	5,6	1,8	6,5	2,1	1,7	9,4
4	54,2	2,4	6,4	6,5	1,5	6,8	1,5	1,7	11,1
5	61,3	–	9,1	6,6	–	8,4	–	2,2	12,7

Из данных табл. 1 наблюдается прямая корреляция между введенным оксидом марганца и найденным экспериментально:

мембрана	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
рассчитанное	0,0	1,0	2,2	2,6	3,03
экспериментальное	0,0	1,0	2,0	2,5	3,00

Таблица 2

Физико-химические характеристики мембран № 1–5

№ мембраны	$S_{уд. \text{поверх.}}$ м ² /г	$S_{пор}$ м ² /г	$V_{пор}$ см ³ /г	$D_{пор}$ нм	$V_{удельн.}$ Å	Производительность, мл/мин
1	48,9	12,8	0,045	8,0	268,9	5,5
2	16,4	5,2	0,016	9,0	189,6	4,1
3	7,4	6,7	0,028	16,6	137,7	6,6
4	5,1	1,3	0,005	10,9	296,4	$6,0 \cdot 10^{-2}$
5	1,54	1,6	0,005	10,8	193,5	$2,7 \cdot 10^{-5}$

Исходя из данных табл. 2, можно сделать вывод о том, что при увеличении содержания оксида марганца (IV), образуются более легкоплавкие компоненты, появление которых приводит к закрытию порам с одного конца [2]. Об этом свидетельствует низкая производительность образца № 5 и, в то же время, большая концентрация пор, согласно данным позитронной спектроскопии (табл. 2).

Литература

1. Шапкин Н. П., Труханенко А. В., Хальченко И. Г. // XIV Всерос. науч.-техн. конф. «Новые химические технологии: производство и применение» : сб. тр. Пенза, 2013. С. 44–45.
2. Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C. W., Everett D. H., Haynes J. M., Pernicone N., Ramsay J. D. F., Sing K. S. W., Unger K. K. // Pure and Appl. Chem. 1994. Vol. 66, N 8. P. 1739–1758.

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРОСИЛИКАТА НАТРИЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ЕДКОГО НАТРА

К. Р. Шангараев, А. И. Дельмухаметова, Т. В. Шарипов

*Башкирский государственный университет
Россия, Уфа, ул. 3. Валиди, 32*

При производстве едкого натра имеет место образование отхода – сульфатного рассола, содержащего хлорид, сульфат и гидроксид натрия, который не находит квалифицированного применения.

На предприятиях по выпуску минеральных удобрений на стадии получения экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) в качестве побочного продукта образуется фторокремниевая (ФКК) кислота [1]. Продукционная ФКК содержит 12–20 % H_2SiF_6 и примеси фосфорной кислоты до 0,03 % в пересчете на P_2O_5 и 0,5–1,5 % растворенного диоксида кремния. ФКК перерабатывается в фтористый алюминий AlF_3 и фторосиликат натрия Na_2SiF_6 (ФСН).

Существуют хлоридный, сульфатный, гидроксидный и содовый методы получения ФСН, в которых используются соответствующие соединения натрия в качестве сырья [2; 3].

Сульфатный рассол – отход производства едкого натра содержит до 257 г/л NaCl , до 22 г/л Na_2SO_4 , до 32 г/л NaOH .

На основе результатов лабораторных исследований авторами предложено использовать сульфатный рассол для получения ФСН, что позволяет расширить сырьевую базу производства, а также решить проблему утилизации натрийсодержащего отхода.

Образование Na_2SiF_6 путем взаимодействия ФКК с компонентами сульфатного рассола основано на протекании реакций обмена с хлоридом и сульфатом натрия и нейтрализации кислоты гидроксидом натрия. В ходе химических реакций выделяются соляная и серная кислоты, в связи с этим реакционная масса имеет сильно-кислотную среду, показатель $\text{pH} = 0,1–0,15$.

При использовании исходного сульфатного рассола полученная реакционная смесь характеризуется нечеткой границей раздела жидкой и твердой фаз и низкой фильтруемостью. Поэтому применяли сульфатный раствор, разбавленный водой в объемном соотношении 1:1.

При прямом методе смешения реагентов путем добавления сульфатного рассола к кислоте оптимальными являются следующие условия: температура – 45–55 °С, продолжительность перемешивания – 20–30 мин, расход сульфатного рассола в количестве 110–115 % от стехиометрического, разбавление сульфатного рассола водой (1:1), декантация реакционной смеси с получением пульпы, разбавление пульпы водой в объемном соотношении 1:1 и последующая фильтрация суспензии.

При обратном методе смешения реагентов (добавление кислоты к сульфатному рассолу) оптимальные условия синтеза ФСН достигаются при осуществлении процесса при температуре 20–25 °С. При проведении процесса синтеза в оптимальных условиях целевой продукт содержит 98,1–99,0 % основного вещества и соответствует высшему сорту по ТУ 113–08–587–86.

Отклонение от оптимальных значений параметров технологического процесса приводит к резкому снижению качества целевого продукта и фильтруемости суспензии ФСН.

Применение сульфатного рассола в качестве натрийсодержащего сырья позволит выпускать продукта высшего сорта, квалифицированно утилизировать отход производства, при этом значительно снизить себестоимость выпускаемой продукции за счет замены кальцинированной соды – дефицитного и дорогого реагента.

Литература

1. Зайцев В. А. Новиков А. А., Родин В. И. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. М. : Химия, 1982. 248 с.
2. Рысс, И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М. : Гос. науч.-техн. изд. хим. лит., 1956. С. 401–403.
3. Пат. № 2411183, Российская Федерация, МПК⁶ C01B33/10, Способ получения кремнефторида натрия / А. Г. Мустафин, Т. В. Шарипов; заявитель и патентобладатель Мустафин А. Г., Шарипов Т. В. № 2009127459; заявл. 16.07.2009; опубл. 10.02.2011. Бюл. № 4. 4 с.

AN ELECTROCHEMICAL STUDY OF GOLD AND ITS ASSOCIATED METALS LEACHING IN ALKALINE THIOUREA SOLUTION CONTAINING SODIUM SULFITE

D. Erdenechimeg* , B. Maralmaa

School of Applied Science and Engineering, National University of Mongolia, Mongolia, 976, Ulaanbaatar, str. University, 1

Electrochemical methods were applied to study the anodic behavior of gold and its associated metals (Ag, Cu, Ni, Fe etc.) in alkaline thiourea solution in the absence and presence of Na_2SO_3 . Gold is highly soluble in acid thiourea in the presence of oxidation of Fe(III). But, it is difficult to be dissolved in alkaline thiourea solution due to the passivation of elemental sulfur produced by the irreversible decomposition of thiourea. However, addition of Na_2SO_3 accelerates the selective dissolution of gold in alkaline thiourea solution. Na_2SO_3 improves the stability of thiourea in alkaline media, enhances the anodic polarization current of gold greatly, and does not change the passivation states of the associated elements of gold in alkaline thiourea solution. During dissolution of the gold in alkaline thiourea solution, the co-elements of gold didn't show any hindrance. Identification of an optimal condition of gold dissolution process in alkaline thiourea was carried out. It is established that for a solution of 0,5 mol/l of Na_2SO_3 , 0,1 mol/l of thiourea in temperature of 323K, pH value of 12,5 is suitable. In kinetic study, gold dissolved in alkaline thiourea solution with Na_2SO_3 and the activation energy is determined as 26,79 kJ/mol and its respective potential was 0,24 V.

The aim of the present work is to study electrochemical aspects of gold and its associated elements' dissolution process with sodium sulfite in alkaline thiourea solution.

Measurements are made by "Linear sweep voltammetry" method using Bipotentiostat/Galvanostat $\mu\text{stat-400}$ equipment. By working electrodes used the boards of gold, silver, iron, nickel and copper.

In software Dropview 2.1 of equipment Bipotentiostat, the selected input parameters are starting potential of -0,2 V, finishing potential of

* Prof., D. Erdenechimeg; e-mail: Chimeg_num@yahoo.com; tel.: (+976) 99875939.

0,8 V, scan rate of 10 mV/sec, equilibrium time of 5 sec, deposition time of 90 sec [1]. The electrode polarization curve in relation to potential was obtained. Solution was controlled by pH-meter adding 0,5 mol/l H_2SO_4 or NaOH. Agitation of the solution was accomplished with a magnetic stirrer.

Conclusion

Gold is difficult to dissolve in alkaline thiourea solution in the absence of Na_2SO_3 due to the passivation by elemental sulfur. The addition of Na_2SO_3 to alkaline thiourea solution makes the selective dissolution of gold possible. The additive Na_2SO_3 enhances the anodic current of the gold electrode greatly and prevents thiourea in alkaline media from decomposing irreversibly. The current research provided a basis for the selective extraction of gold from scrap using in alkaline thiourea solution, to which Na_2SO_3 has been added.

The activation energy of reaction calculated are 26,79 kJ/mol at the potentials of 0,24 V.

The dissolution rate of gold can be determined both in diffusion and kinetic regions.

Acknowledgements

Our appreciations go to *Mongolian foundation for science and technology* for their financial support.

References

1. Dropsens, Instrumental manual μcrar 400 and DropView2.1 Software, David Hernández Santos, Spain, 2009. P. 1–14
2. Dawei Wei, Liyuan Chai, Masazumi Okido, Gold leaching in alkaline thiourea solution // Journal of The Electrochemical Society, 1999. P. 559–563
3. Bolzan A. E., Piatti R. C. V., Arvia A. J. Electrochemical processes at gold-thiourea containing aqueous acid solution interfaces // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2003. P.19–34
4. Li J., Miller J. D. Reaction kinetics for gold dissolution in acid thiourea solution using formamidine disulfide as oxidant // Hydrometallurgy, 2002. P. 215–223.
5. Shevtsova O. N., Zelinskii A. G. Anodic behavior of gold in acid thiourea solutions: A Cyclic voltammetry and Quartz microgravimetry study // Russian Journal Electrochemistry. 2006. Vol. 42, N 3. P. 239–244.

CORROSION OF COPPER AND IRON ELECTRODE IN SODIUM SULFIDE SOLUTION

E. Uugangerel, B. Uyanga, B. Maralmaa, D. Erdenechimeg

*Department of Environmental Sciences and Chemical Engineering
of School of Engineering and Applied Science,
National University of Mongolia, 976, Ulaanbaatar, str. University, 1*

The electrochemical reactions of a copper and iron electrode in Na_2S solutions were studied using cyclic voltammetry. Also a surface examination and morphological studies were applied using scanning electron microscopy (SEM). There are three anodic peaks were found in the copper and one in iron at anodic branch of the voltammogram [1; 3].

These peaks may be corresponding successively to the formation of Cu_2S , CuS , Cu_2O and FeS_2 respectively [2; 3]. On the other hand, the copper cathodic branch also contains three peaks. These peaks correspond to the reduction of copper oxide and copper sulfide formed on the anodic branch. An oxidation product in the metal surface formed by oxidation of metal sulfide was removed using of EDTA.

The working copper and iron electrode was prepared from high purity (99,99 %) copper and iron rods. A small piece of copper and iron rods, diameter 5 mm and length 6 mm was placed in a polyethylene shield.

Cyclic voltammograms (CVs), potentiostatic and galvanostatic polarization techniques performed using $\mu\text{stat-400}$ that was connected to computer with the Drop view 2.0 software by USB.

Voltammograms of copper and iron

In order to determine the electrochemical behavior of copper and iron electrode in sodium sulfide solution, different concentrations are tested and most suitable concentration of sodium sulfide was determined 0.8M (Figure 1, 2). All measurements were taken at 25 ± 1 °C and the oxidation of copper and iron were studied with and without EDTA in 0,8 M sodium sulfide solution between -1,8 and 0,8 V [4].

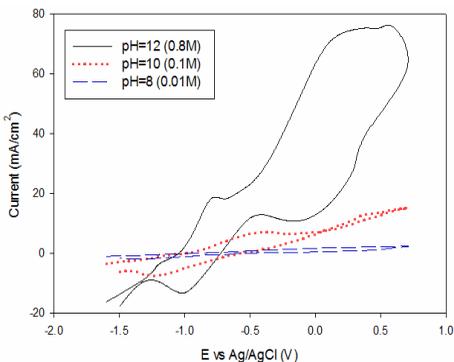


Figure 1. Voltammograms of Cu electrode in different concentration of Na_2S solution (scan rate 10mV/s)

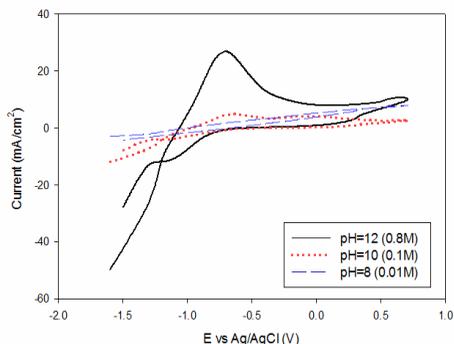


Figure 2. Voltammograms of Fe electrode in different concentration of Na_2S solution (scan rate 50mV/s)

Conclusion

In this study, by cyclic voltammograms technique electrochemical behavior of copper and iron electrode in 0.8M sodium sulfide solution were studied and it is observed that insoluble sulfide films form above metal surface in the anodic branch. In the alkaline condition, these sulphide films oxidate, therefore oxidation products as copper sulfide-type and iron hydroxide are removed by the use of EDTA.

Acknowledgements

Our appreciations go to *Mongolian foundation for science and technology* for their financial support.

Reference

1. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*. USA, 1989. P.1–6, 86–116, 566–570.
2. Brookins D. G. *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. London, 1988. P. 68–81
3. Bockris J. O. M., Reddy A. K. N. // *Modern Electrochemistry*. 1973. Vol. 2. P. 8–11, 880–882, 1030–1032.
4. Ekmeci Z., Aslan A. Effect of EDTA on selective flotation of sulphide minerals // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2004. Vol. 38. P.79–94
5. Burkin R. A. *Chemical hydrometallurgy: Theory and Principles* Imperial, 2001 12–15. P. 65–105.

СЕКЦИЯ
«Органическая химия»

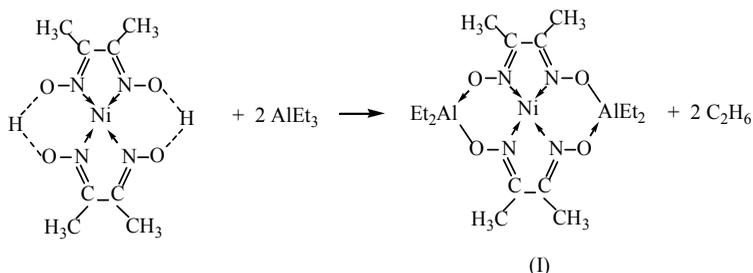
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БИС(ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТА) НИКЕЛЯ С ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЕМ

Н. А. Александрова, Ю. Ю. Титова

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

Циглеровские системы, состоящие из комплексов переходных металлов и алюминийорганических соединений, относятся к наиболее важным группам промышленных катализаторов не только для процессов олиго- и полимеризации низших алкенов [1,2], но и гидрогенизационного катализа [2–4]. Несмотря на промышленное применение этих металлокомплексных катализаторов, существует необходимость дальнейшего исследования циглеровских систем для целенаправленного управления процессами формирования каталитически активных частиц и создания более эффективных катализаторов. К основным проблемным аспектам фундаментального характера исследования циглеровских систем относится установление влияния условий формирования на их свойства, особенно на стабильность катализаторов в условиях гидрогенизационного катализа [2,3]. Большинство исследователей сходится во мнении, что в результате взаимодействия ацетилацетонатов металлов VIII группы с триалкилалюминием образуются нанокластеры преимущественного диаметра 1,5–3,5 нм, стабилизированные образующимся $AlR_2(acac)$. Учитывая разнообразные функции сокатализатора, природа ацидолиганда в прекурсор (MX_n) должна оказывать влияние не только на скорость восстановления, но и стабилизацию образующихся частиц (комплексов) алюминийорганическими соединениями, и как следствие этого, их каталитические свойства. В качестве прекурсоров в циглеровских системах наиболее изучены ацетилацетонаты и 2-этилгексанаты переходных металлов. В докладе представлены результаты исследований каталитических свойств и процесса взаимодействия компонентов каталитической системы на основе триэтилалюминия и бис(диметилглиоксимата) никеля (Ni(dmg)₂).

Экспериментально установлено, что средняя активность никелевого катализатора на основе $\text{Ni}(\text{dmg})_2$ и AlEt_3 в гидрировании алкенов в мягких условиях значительно уступает циглеровским системам на основе ацетилацетонатов металлов VIII группы. ИК- и ЯМР мониторинг показал, что при взаимодействии $\text{Ni}(\text{dmg})_2$ с AlEt_3 ($\text{Al/Ni} = 2$) протекает, преимущественно, реакция между AlEt_3 и мостиковой гидроксогруппой $\text{Ni}(\text{dmg})_2$ с образованием комплекса никеля I:



Последующее взаимодействие комплекса I с избытком AlEt_3 приводит к формированию комплексов никеля в нулевой степени окисления. Методом ЭПР спектроскопии нанокластеры никеля в данной системе не обнаружены. Восстановление комплекса никеля I избытком AlEt_3 сопровождается побочным процессом – присоединением AlEt_3 по связи $\text{C}=\text{N}$. Низкая концентрация координационно-ненасыщенных комплексов $\text{Ni}(0)$, способных в условиях гидрогенизационного катализа к активации молекулярного водорода и субстрата, объясняет невысокую активность системы $\text{Ni}(\text{dmg})_2\text{-AlEt}_3$ в мягких условиях.

Работа выполнена в рамках задания № 2014/51 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России (код проекта: 627).

Литература

1. Gibson V. C., Spitzmesser S. K. // Chem. Rev. 2003. Vol. 103, N 1. P. 283–315.
2. Шмидт Ф. К. Катализ комплексами металлов первого переходного ряда реакций гидрирования и димеризации. Иркутск : Изд-во ИГУ, 1986. 230 с.
3. Shmidt F. K., Nindakova L. O., Shainyan B. A. [et al.] // J. Mol. Catal. A.: Chem. 2005. Vol. 235, N 1–2. P. 161–172.
4. Alley W. M., Hamdemir I. K., Johnson K. A., Finke R. G. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2010. Vol. 315. P. 1–27.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА(III) НА ПОВЕДЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ, СФОРМИРОВАННОЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

И. А. Бабенко, А. И. Вильмс

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

Высшие альфа-олефины применяются как сырьё для синтеза различных низкомолекулярных продуктов: высших спиртов, кислот, детергентов, основ синтетических масел для авиа- и автопромышленности; в крупнотоннажных промышленных процессах сополимеризации с этиленом и пропиленом; и т.д. Таким образом, селективная олигомеризация этилена в высшие альфа-олефины (бутен-1, гексен-1) является актуальной задачей.

В данной работе изучено влияние природы комплексного соединения хрома(III) на поведение реакции олиго- и полимеризации этилена на каталитических системах (КС) типа $\text{CrL}_3\text{-AlR}_3\text{-L}'\text{-M}$, где CrL_3 = триацетилацетонатхрома(III) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) и трис(2-этилгексаноата)хрома(III) ($\text{Cr}(\text{EH})_3$); AlR_3 – триэтилалюминия (AlEt_3); L' – стабилизирующий N-донорный лиганд пиррол (PyH); M – модификатор тетрахлорметан (CCl_4) в широком интервале температур от 40 до 80 °С и давлений от 1 до 3 МПа в присутствии и отсутствии модификатора.

Таблица 1

Экспериментальные данные для КС $\text{CrL}_3\text{-AlEt}_3\text{-PyH-CCl}_4$

№	Мольные соотношения Cr:Al:L:M	T, °C	P, МПа	ПЭ	Бутен-1	Гексен-1	Активность, $\Gamma_{\text{Гексен-1}} \cdot (\Gamma_{\text{Cr}})^{-1}$
				масс. %			
КC1 $\text{Cr}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3\text{-PyH}$							
1	1:20:3	80	3	54	сл.	43	75
КC2 $\text{Cr}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3\text{-PyH-CCl}_4$							
2	1:20:3:2	80	3	91	–	8	45
КC3 $\text{Cr}(\text{EH})_3\text{-AlEt}_3\text{-PyH}$							
3	1:20:3	60	2	3	<1	87	2470
КC4 $\text{Cr}(\text{EH})_3\text{-AlEt}_3\text{-PyH-CCl}_4$							
4	1:20:3:2	60	2	14	<1	72	1523

Анализ экспериментальных данных, полученных нами ранее [1; 2], показывает, что на поведение КС оказывают влияние не только мольные соотношения компонентов, условия проведения реакции, природа используемого сокатализатора, стабилизирующего лиганда и модификатора, но и природа исходного комплексного соединения, на основе которого происходит формирование исследуемых КС.

Как видно из табл. 1, для разных по своей природе комплексных соединений при одинаковых условиях отмечается влияние введенного модификатора – в обоих случаях происходит повышение доли ПЭ в реакционной массе, а также понижение доли гексена-1 практически в 5 раз для $\text{Cr}(\text{acac})_3$ и на 15 масс. % для $\text{Cr}(\text{EH})_3$.

Сравнивая результаты для КС1 и КС3, можно отметить заметное повышение доли гексена-1 (на 44 масс. %) и понижение доли ПЭ (на 51 масс. %). Аналогичная зависимость наблюдается для КС2 и КС4 – понижение доли ПЭ на 67 масс. % и повышение доли гексена-1 на 64 масс. %.

Такое значительное изменение в селективности по гексену-1, при одинаковых других компонентах КС, можно объяснить именно природой комплексного соединения, на основе которого происходит формирование КС. При этом следует отметить, что для КС на основе $\text{Cr}(\text{EH})_3$ более высокие показатели по селективности и активности достигаются при более мягких условиях протекания реакции.

Установлено, что КС3 проявила наиболее высокую селективность по гексену-1. Выход гексена-1 составил 87 масс. % при активности КС равной $2470 \text{ г}_{\text{гексен-1}} \cdot (\text{г}_{\text{Cr}} \cdot \text{ч})^{-1}$.

Литература

1. Вильмс А. И., Бабенко И. А., Белов Г. П. // Нефтехимия. 2014. Т. 54, № 2. С. 131 (пер. версия: *Petroleum chemistry*, 2014. Vol. 54, N 2. P. 128).
2. Бабенко И. А., Алферов К. А., Вильмс А. И., Белов Г. П. // Высокие технологии в современной науке и технике : сб. науч. тр. III Междунар. науч.-техн. конф. мол. ученых, аспирантов и студентов. Томск, 2014. С. 296.

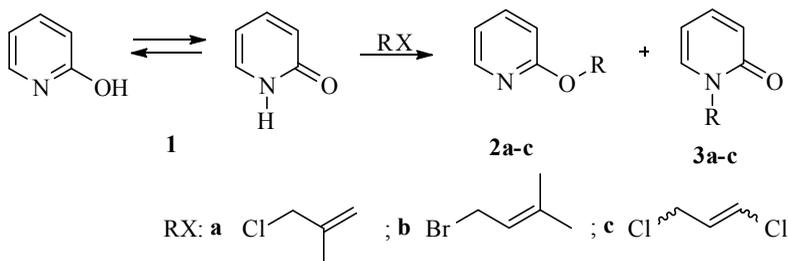
СИНТЕЗ И ГАЛОГЕНЦИКЛИЗАЦИЯ N-АЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ПИРИДОНОВ

Е. В. Бердникова, Д. Г. Ким

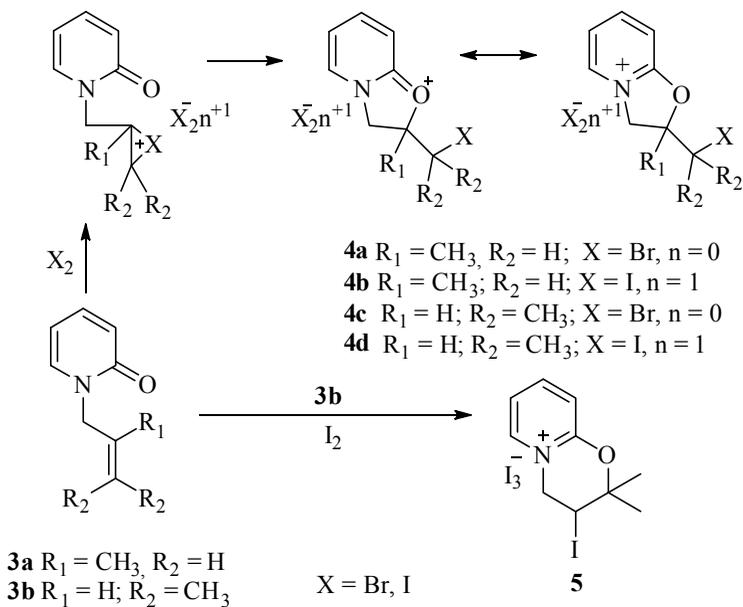
*Южно-Уральский государственный университет
Россия, 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76*

Соединения, содержащие пиридиновый фрагмент, принадлежат к классу азотсодержащих гетероциклических соединений с широким спектром биологической активности.

В настоящей работе нами изучено взаимодействие 2-пиридона (1) с 3-хлор-2-метилпропеном, 1-бром-3-метил-2-бутеном и 1,3-дихлорпропеном в различных системах: K_2CO_3 -ацетон, K_2CO_3 -ДМФА, изопропилат натрия-изопропиловый спирт. Найдено, что во всех случаях образуется смесь N- и O-производных, при этом O-производное и часть N-производного экстрагируются гексаном или петролейным эфиром и это позволяет отделить N-производное в индивидуальном виде. При взаимодействии соединения 1 с 1,3-дихлорпропеном (смесь *цис*- и *транс*-изомеров) в системе K_2CO_3 -ДМФА образуется смесь *цис*- и *транс*-изомеров 1-(3-хлор-2-пропенил)-2-пиридона и 2-(3-хлор-2-пропенил)оксипиридина.



Нами изучено взаимодействие 1-металлил-2-пиридона с галогенами и установлено, что, как и с 1-аллил-2-пиридоном [1], происходит галогенциклизация с образованием галогенидов 3-метил-3-галогенметилдигидрооксазола[3,2-*a*]пиридиния (4a,b). В отличие от 1-аллил- и 1-металлил-2-пиридонов, 1-пренил-2-пиридон реагирует с иодом с аннелированием оксазольного (4d) и оксазинового (5) циклов.



Структуры синтезированных N- и O-производных исследованы методом хроматомасс-спектрометрии и ЯМР.

Литература

1. Ким Д. Г., Алалыкина Н. П., Согрина Е. И. // Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 2022–2023.

**СОЗДАНИЕ НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ
ДИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ
С АМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ**

**М. В. Быков, А. А. Ходоев, И. В. Бухаров, М. В. Пахомова,
Д. С. Суслов, В. С. Ткач**

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

Димеризация алкенов в присутствии металлокомплексных катализаторов является эффективным методом производства олефинов большей молекулярной массы, которые находят применение в качестве полупродуктов в химической промышленности или непосредственно в качестве целевых продуктов. В частности, димеры стирола востребованы как сырье в органическом синтезе, в качестве полупродукта при производстве антрахинона, в производстве синтетических каучуков, изоляторного масла, а также как растворители полистирола и теплоносители, наряду с тримерами.

Среди большого числа катализаторов на основе соединений переходных металлов, способных димеризовать стирол (рис.1), катализаторы на основе комплексов палладия характеризуются не только традиционно высокой селективностью превращения стирола в димеры, но и высокой конверсией стирола в продукты.

Среди различных каталитических систем для превращения ненасыщенных углеводородов, одним из перспективных решений являются каталитические системы на основе комплексов палладия с бета-дикетонатными лигандами в сочетании с эфиром трифторида бора в качестве сокатализатора. Изученные ранее катализаторы на основе бис-(ацетилацетонато-)палладия, модифицированные *in situ* добавками третичных фосфиновых лигандов проявили высокую активность в димеризации стирола. Создание каталитических прекурсоров – катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с прецизионно подобранным лигандным окружением позволило оказывать влияние на активность, селективность, стабильность и ин-

дукционный период катализатора. В частности, было показано, что для каталитической системы состава $[(Acac)Pd(PR_3)_2]BF_4 / n BF_3OEt_2$ отсутствует период разработки при селективности по димерам до 91 %, состоящих до 100 % из 1,3-дифенилбутена-1.

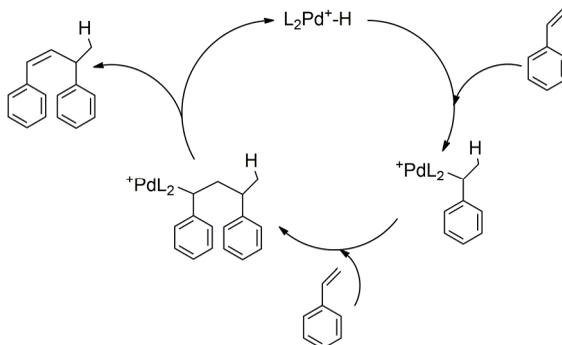


Рис. 1. Каталитический цикл димеризации стирола

В данной работе представлены результаты экспериментов по влиянию различных факторов, в том числе соотношения компонентов высокоорганизованных каталитических систем состава $[(acac)Pd(NHR_2)_2]BF_4 / BF_3OEt_2$ (где $NHR_2 = NHEt_2, NHBu_2, NHOct_2, NPh_2, morph$), природы вторичных аминов, температуры, а также условий формирования активных комплексов на конверсию стирола в димеры. Синтезирован и охарактеризован методами ЯМР-, ИК-спектроскопии и элементным анализом новый катионный комплекс палладия состава $[(acac)Pd(NHPh_2)_2]BF_4$. Каталитическая система на его основе проявила высокую активность в селективной димеризации стирола, превосходящую активность систем на основе комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами.

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ
ВОДА – 1,4-ДИОКСАН НА СКОРОСТЬ
АРЕНСУЛЬФОНИЛИРОВАНИЯ
N-МЕТИЛАНИЛИНА**

Е. Г. Власова, А. А. Степанова

*Ивановский государственный университет
Россия, 153025, Иваново, ул. Ермака, 39*

Исследования кинетических закономерностей образования сульфонамидной связи ($-\text{NH}-\text{SO}_2-$) в молекулах органических соединений представляют интерес для современной органической химии в связи с тем, что сульфонамиды обладают рядом ценных свойств: термостойкостью, гидролитической устойчивостью в щелочных средах и биологической активностью. Сульфаниламиды стали первыми лекарственными средствами, позволившими проводить успешную профилактику и лечение разнообразных бактериальных инфекций [1]. В основе их лечебного действия лежит способность подавлять рост бактерий. Предполагается, что они препятствуют нормальному усвоению бактериями *пара*-аминобензойной кислоты – вещества, играющего важную роль в жизнедеятельности многих бактерий. Будучи близки к ней по строению, сульфаниламиды захватываются бактериальными клетками вместо этой кислоты, но не могут использоваться в тех процессах (включая синтез факторов роста), где она необходима. Угнетая дыхание, рост и размножение бактерий, сульфаниламиды способствуют их активному фагоцитозу.

Настоящая работа посвящена изучению влияния состава растворителя вода – 1,4-диоксан на кинетику реакции *N*-метиланилина с 3-НБСХ. Выбор растворителя обусловлен тем, что система вода – 1,4-диоксан по своим физико-химическим свойствам близка к точному цитозолу и может рассматриваться в качестве модельной. Исследования проводились методом электропроводности. В табл. 1 приведены значения констант скорости ацилирования *N*-метиланилина и скорости гидролиза 3-НБСХ в водном 1,4-диоксане в интервале содержания воды от 10 до 55 масс. % при

298 К. Дальнейшее увеличение содержания воды в растворителе (до 60 масс. %) привело к тому, что используемая методика стала неприменимой для изучения этой системы, т.к. продукт реакции в ходе опыта выпадал в осадок, что приводило к нестабильности работы прибора (измерителя иммитанса Е7–14) в гетерогенных условиях и сделало невозможными дальнейшие исследования.

Таблица 1

Значения констант скорости ацилирования *N*-метиланилина 3-НБСХ и констант скорости гидролиза 3-НБСХ в растворителе вода – 1,4-диоксан; 298 К

$\omega_{\text{H}_2\text{O}}$, масс. %	$k_z \cdot 10^4$, с^{-1}	$k_{\text{ac}} \cdot 10^2$, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$\omega_{\text{H}_2\text{O}}$, масс. %	$k_z \cdot 10^4$, с^{-1}	$k_{\text{ac}} \cdot 10^2$, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
10	0,43±0,02	3,20±0,16	35	3,96±0,20	–
15	0,99± 0,05	4,90±0,20	40	6,05±0,30	13,9±0,70
20	1,86±0,09	5,30±0,25	45	9,69±0,06	14,90±0,75
25	2,12±0,11	6,10±0,30	50	10,15±0,18	18,0±0,9
30	2,74±0,13	8,40±0,40	55	11,13±0,04	23,82±1,20

Данные табл.1 свидетельствуют о том, что с увеличением массового процента воды в бинарном растворителе k_{ac} увеличивается и при переходе от 10 к 55%-ному водному растворителю, k_{ac} в реакции с участием *N*-метиланилина возрастает почти в 10 раз. Это позволяет предположить, что данная система может быть рекомендована для синтеза продукта реакции 3-нитробензолсульфонил-(*N*-метил)анилида.

Работа выполнена под руководством д-ра хим. наук, проф. Т. П. Кустовой в рамках Проекта Министерства образования и науки «Синтез и исследование свойств практически значимых аминов и их функциональных производных с использованием катализаторов на основе углеродных наноматериалов» в УНК «Химическая физика».

Литература

1. Машковский М. Д. Лекарственные средства. 15-е изд. М. : Новая Волна, 2006. 1206 с.

ТРАНСФОРМАЦИИ [C]-КОНДЕНСИРОВАННЫХ ТЕТРАГИДРОПИРИДИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДЕГИДРОБЕНЗОЛА

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

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

Домино-реакции [c]-конденсированных тетрагидропиридинов с активированными алкинами приводят либо к расширению тетрагидропиридинового цикла с образованием азоцинов, либо к его расщеплению с образованием винилзамещенных гетероциклов [1; 2]. Были изучены трансформации некоторых таких систем с дегидробензолом, используемым в качестве активированного алкина.

Показано, что 10-цианозамещенные бензо[*b*][1,6]нафтиридины **1a,b** взаимодействуют с аринами с образованием продуктов перегруппировки по Стивенсу – нафтиридинов **2a-d**. Взаимодействие 10-карбамоилзамещенных нафтиридинов **4a-c** с дегидробензолом протекает гладко при комнатной температуре, давая продукты расщепления по Гофману-винилхинолины **5a-g**.

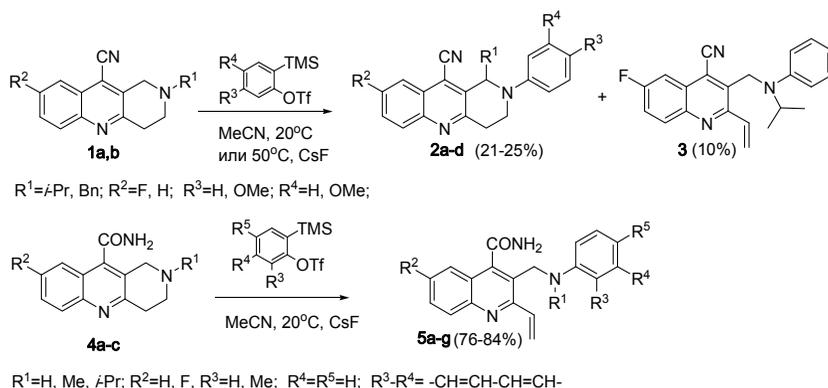


Рис. 1

Аналогичное расщепление тетрагидропиридинового кольца под действием дегидробензола происходит и в случае пиридопиримидинов **6**, **8**, **10**.

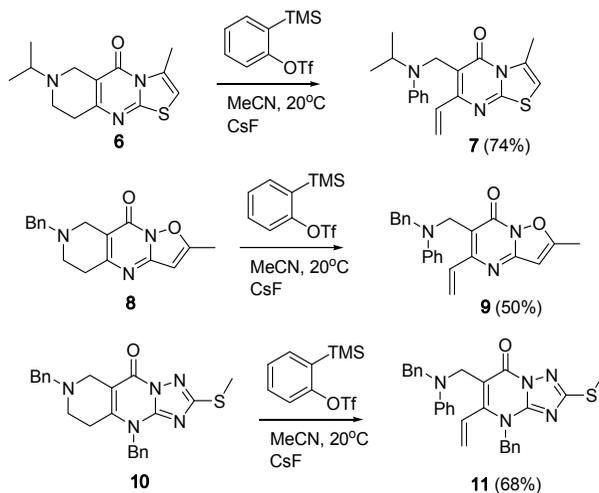


Рис. 2

Работа выполнена при поддержке гранта 13-03-90431 Укр_ф_а и гранта Президента РФ для поддержки молодых ученых МК-2367.2013.03.

Литература

1. Varlamov A. V., Borisova T. N., Voskressensky L. G., Nsabimana B., Chernyshev A. I. // Heterocycl. Commun. 2001. Vol. 7. P. 461.
2. Воскресенский Л. Г., Ковалёва С. А., Борисова Т. Н., Листратова А. В., Толкунов В. С., Ересью А. Б., Толкунов С. В., Варламов А. В. // Химия гетероцикл. соединений. 2010. № 3. С. 449.

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИИ И ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ БРУКХАРТА МЕТОДОМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

Н. С. Гуринович, С. К. Петровский

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

В 1995 г. М. Брукхарт с сотрудниками описали [1] новое семейство катализаторов для полимеризации этилена (далее – катализаторы Брукхарта) – комплексы никеля и палладия с α -дииминовыми лигандами в жидкой фазе, активируемые растворами метилалюмоксана (MAO), либо другими АОС. Катализаторы Брукхарта позволяют получать широчайший спектр различных полиэтиленов при варьировании условий процесса, дииминового лиганда и металла (никель, палладий). Основной отличительной чертой никелевых систем брукхартовского типа является беспрецедентная для никеля возможность полимеризации этилена в очень мягких условиях (вплоть до комнатной температуры при давлении этилена до нескольких атмосфер). В силу этих свойств такие системы находят применение в промышленности [2] и привлекают интерес исследователей.

Несмотря на значительное количество исследований в данной области, остается открытым вопрос о состоянии переходного металла и лиганда в условиях каталитического процесса, причем высказываются различные точки зрения: некоторые исследователи предполагают, что никель существует в виде катионных алкильных комплексов Ni(II) [3 ;4], при этом редокс-активные свойства лиганда не принимаются во внимание; при этом в работе [5] было впервые показано, что при обработке дииминового бромидного комплекса Ni алюминийорганическим соединением могут быть получены комплексы Ni(I). В недавних наших исследованиях [6; 7] удалось показать, что при активации исходных никелевых прекурсоров с помощью MAO образуется два вида парамагнитных частиц: парамагнитные соединения Ni(I)L и свободнорадикальные частицы. Анализ компонент g-тензора сигнала от Ni(I) показывает, что мы имеем дело с тетрагональным комплексом никеля (I) с дииминовым

лигандом. В свою очередь, путем изучения значительного числа модельных систем с различными дииминовыми лигандами было однозначно установлено, что радикальный сигнал принадлежит анион-радикалу дииминового лиганда, связанному с алюминием [8].

Соотношение между сигналами этих двух парамагнитных частиц зависит от природы используемого дииминового лиганда. В общем можно сказать, что большая относительная интенсивность Ni(I) по отношению к радикалу более характерна для более мягких донорных лигандов, хорошо стабилизирующих соединения Ni(I).

В ходе исследования каталитического процесса полимеризации этилена было показано, что для всех изученных систем характерна следующая закономерность: в ходе работы катализатора происходит снижение интенсивности сигнала Ni(I), сопровождающееся накоплением анион-радикала лиганда. При этом спектральные изменения хорошо коррелируют с данными по активности системы (она максимальна в начальный момент, когда больше всего Ni(I) и резко падает при «превращении» его в анион-радикал). Таким образом, мы полагаем, что дииминовые комплексы Ni(I) являются ближайшими прекурсорами активных центров каталитической системы, в то время как анион-радикалы образуются при перевосстановлении никеля до степени окисления 0, что является причиной дезактивации катализатора.

Работа выполнена при поддержке гранта ИГУ (тема № 111–13–207).

Литература

1. Johnson L. K. [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 1995. Vol. 117. P. 6414.
2. Brookhart M. S. [et al.] WO Patent Application 9623010 to DuPont. April 3. 1995.
3. Leatherman M. D. [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 3068–3081.
4. Ittel S. D. [et al.] // Chem. Rev. 2000. Vol. 100. P. 1169.
5. Meinhard D. [et al.] // Organometallic. 2007. Vol. 26. P. 751.
6. Петровский С. К. [и др.] // Тр. Всерос. науч. молодеж. школы-конф. «Химия под знаком сигма». Омск, 2012. С. 202.
7. Петровский С. К. [и др.] // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 6. С. 1323.
8. Гуринович Н. С. [и др.] // Тр. XXV Всерос. конф. «Современная химическая физика». Туапсе, 2013. С. 169.

ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ К АНАЛИЗУ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

О. Ю. Гусева, Е. Ф. Рохина

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

Целью хроматографического количественного анализа многокомпонентных жидкостей и газов является идентификация компонентов и определение их концентрации. Этот анализ выполняется при экологическом мониторинге, при контроле качества пищевых продуктов и лекарств, при криминалистических и медицинских лабораторных исследованиях. Для изучения группового углеводородного состава нефти Верхнечонского месторождения и гидрогенизата смолы полукоксования Черемховского угля нами применены ряд хроматографических методов (адсорбционная колоночная хроматография, аналитическая ТСХ и препаративная ТСХ), в комплексе с ЯМР спектроскопией. Проанализировано распределение различных групп органических соединений по хроматографическим элюатам. Исходную нефть и гидрогенизат предварительно разделяли методом селективной экстракции. Было установлено, что групповой состав исследуемых объектов представлен смесью кислых, основных и нейтральных органических соединений, содержание которых в гидрогенизате значительно выше, чем в нефти.

Для изучения нейтральных соединений применяли метод адсорбционной колоночной хроматографии. Результаты хроматографического разделения контролировали химическими методами, методом ТСХ и по показателю преломления. Установлено, что этот простой и доступный метод вполне пригоден для предварительного разделения поликомпонентных смесей органических соединений на отдельные группы в соответствии с их адсорбционными свойствами.

Тонкослойная хроматография – наиболее доступный и дешевый метод полуколичественного и количественного анализа всех классов органических соединений. В настоящее время в аналитической ТСХ применяют пластины Sorbfil, которые выпускаются с нанесен-

ным рабочим слоем сорбента – микрофракционированного силикагеля СТХ-1А, закрепленного специальным связующим на базе силиказоля. Они отличаются высокой механической прочностью и химической стойкостью, их можно регенирировать. Мы опробовали пластины Sorbfil для исследования гексановых, бензольных и ацетоновых элюатов после адсорбционной хроматографии.

Для определения оптимальных условий хроматографирования исследовали несколько систем растворителей. Более полное разделение гексановых и бензольных элюатов получено в системе гексан:бензол (9:1), для ацетоновых элюатов необходимы более полярные системы.

ТСХ анализ показал, что гексановые элюаты нефти представлены преимущественно алканами с небольшой примесью алкиларенов, в гексановых элюатах гидрогенизата угольной смолы присутствуют ароматические углеводороды, R_f которых находится в диапазоне 0,50–0,70, характерном для бициклических аренов. Бензольные элюаты нефти и гидрогенизата представлены аренами разнообразной структуры и различаются между собой. Для уточнения их состава решено было применить препаративную тонкослойную хроматографию. На пластины Sorbfil сплошной полосой на линию старта наносили исследуемый объект, после хроматографирования и проявления в УФ выбранные полосы вырезали и выделяли соединения методом нисходящей ТСХ. Таким образом, было выделено более 20 зон соединений из гексановых и бензольных элюатов.

Подобные исследования были проведены ранее с использованием для препаративной ТСХ пластин Silufol. Сопоставляя полученные данные, следует отметить, что на пластинах Sorbfil можно получить удовлетворительные результаты, но производительность этих пластин ниже из-за меньшей ширины. Положительным качеством является возможность их многократного использования. Подтверждено, что хроматографические методы в сочетании с химическими и спектральными эффективны при определении состава таких поликомпонентных смесей органических соединений как угольные смолы и их гидрогенизаты, нефти и нефтепродукты.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕВОДНО-БЕЛКОВОГО КОМПЛЕКСА КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ (*LARIX SIBIRICA* LEVEV.)

Е. Е. Золотарева, Н. Н. Трофимова, В. А. Бабкин

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

Первичная стенка растительных клеток флоэмы и ксилемы по структуре представляет собой поперечно связанную сетку, где целлюлозные фибриллы посредством водородных связей ассоциированы с ксилоглюканом (в двудольных и голосемянных), с которым в свою очередь, ковалентно соединены остальные гемицеллюлозы и пектины, а также углевод-белковые соединения. К последним относятся широко распространенный во всех растениях и их тканях комплекс водорастворимого полисахарида арабиногалактана с белком, которому приписывают важные биологические функции в жизни клеток [1].

Известно, что пектины могут выступать в роли желеобразователя, стабилизатора, диетической клетчатки, что позволяет их использовать в пищевой и косметической промышленности. Пектин обладает иммуномодулирующим, гастропротекторным, антиканцерогенным, антимагистатическим действием, а также может быть использован в качестве матрицы – носителя биологически активных компонентов [2]. Гликопротеины (гликопротеиды) – соединения, в молекулах которых остатки олиго- или полисахаридов ковалентно связаны (О- или N-гликозидными связями) с полипептидными цепями белка. Гликопротеины также широко распространены в природе. Биологическая специфичность О-гликозилпротеинов находится обычно в зависимости от структуры углеводной компоненты молекулы. За биологическую специфичность N-гликозилпротеинов (например, иммуноглобулинов, антигенов вирусов) ответственна в основном белковая компонента молекулы, а углеводные цепи участвуют главным образом в формировании и поддержании необходимой конформации молекулы [3].

Традиционным сырьем для промышленного получения пектина используются отходы выжимки цитрусовых и яблок, жом сахарной свеклы, сердцевинки корзинок подсолнечника и другие виды растительного сырья. К нетрадиционному сырью можно отнести кору лиственницы, содержание пектина и гликопротеинов в которой достигает 1,5–12 %. Согласно литературным данным [4–6] в состав пектинового полисахарида, выделяемого из коры лиственницы по способу [2], входит прочно ассоциированный с ним углеводно-белковый комплекс или гликопротеины. Предполагается, что на основе этого технологического продукта будут разрабатываться новые инновационные препараты для медицинской и пищевой промышленности [6].

Цель работы: изучение углеводно-белкового комплекса, выделенного из коры лиственницы сибирской в зависимости от сезонных сроков заготовки сырья, подбор и оптимизация методик количественного определения белковых соединений, получение общих физико-химических характеристик, таких как вязкость, ИК и ЯРМ спектральных данных и данных элементного и других анализов.

Литература

1. Антонова Г. Ф. Рост клеток хвойных. Новосибирск : Сиб. издат. фирма «Наука» РАН, 1999. 232 с.
2. Бабкин В. А., Иванова Н. В., Трофимова Н. Н., Еськова Л. А., Салаяев Р. К., Нурминский В. Н., Корзун А. М., Феоктистова Л. П., Сапожников А. Н., Лихошвай Е. В., Арсентьев К. Ю. Способ получения пектина из коры лиственницы, обладающего мембраностабилизирующей активностью и способностью восстанавливать ионы серебра. Нанобиоконпозиты серебра, стабилизированные пектином // Патент РФ № 2403263. Оpubл. 10.11.2010. Б.И. № 31.
3. Деревицкая В. А. // Биоорган. химия. 1983. Т. 9, № 5. С. 581–615.
4. Trofimova N., Medvedeva E., Ivanova N., Malkov Y., Babkin V. Polysaccharides from larch biomass // The complex world of polysaccharides // ed. by Desiree Nedra Karunarathn. InTech, 2012. P. 634.
5. Ivanova N., Trofimova N., Eskova L., Babkin V. The Study of the Reaction of Pectin-Ag(0) Nanocomposites Formation // International Journal of Carbohydrate Chemistry. 2012. Vol. 2012. Article ID 459410. 9 p.
6. Бабкин В. А., Остроухова Л. А., Трофимова Н. Н. Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов / отв. ред. А. А. Семенов. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2011. 236 с.

СЕЛЕКТИВНЫЙ ОДНОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ ПИРРОЛОВ ИЗ КЕТОНОВ, ГИДРОКСИЛАМИНА И ДИГАЛОГЕНЭТАНОВ

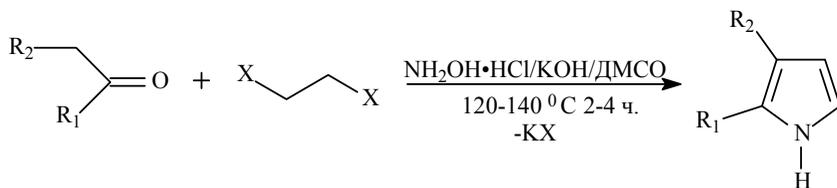
А. А. Иванова, В. С. Щербакова, А. В. Иванов

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

В настоящее время особое внимание уделяется развитию химии пирролов. Это обусловлено тем, что пирролы являются основным звеном многих важных с биологической точки зрения соединений, таких как хлорофилл, гемоглобин, витамин В₁₂, алкалоиды растений, участвующих во многих жизнеобеспечивающих реакциях, например, биопреобразование солнечной энергии, процессах переноса кислорода и др. Известно, что различные пирролы обладают противовоспалительной, противовирусной, антибактериальной, антидепрессантной, антипсихотической активностью [1].

На данный момент одним из лучших методов получения замещённых NH-пирролов и их N-винильных производных является реакция Трофимова (взаимодействие кетоксимов с ацетиленом в суперосновных средах), которая продолжает интенсивно развиваться как универсальный инструмент направленного синтеза соединений пиррольного ряда от простейших до сложных функционализированных ансамблей [2]. Несмотря на многостороннюю проработанность этой реакции, используемый в ней взрывоопасный ацетилен, иногда затрудняет переход от лабораторного синтеза к крупномасштабному производству.

Нами был развит альтернативный вариант синтеза пирролов по реакции Трофимова с использованием дигалогенэтанов, в качестве синтетических эквивалентов ацетилена. Усовершенствованная методика реакции позволяет получать селективно NH-пирролы из доступных кетонов, гидроксилamina в суперосновной системе КОН/ДМСО с выходами до 95 %.



X=Cl, Br; R₁, R₂ = алкил, арил, гетарил.

Таким образом, предложенный метод синтеза открывает простой доступ к большому ряду труднодоступных NH-пирролов, содержащих различные заместители. Преимуществами метода, помимо высоких выходов целевых NH-пирролов, являются высокая селективность, дешевые исходные соединения, простая экспериментальная методика, подходящая как для лаборатории, так и для дальнейшего масштабирования в промышленности.

Литература

1. Shrinivas J. D., Uttam M. A., Venkatrao K. H., Tejraj A M. // *Cur. Org. Chem.* 2013. Vol. 17, N 20. P. 2279–2304.
2. Химия пирролов новые страницы / Б. А Трофимов. А. И. Михалева, Е. Ю. Шмидт, Л. Н. Собенина. Новосибирск : Наука, 2012. 383 с.

ДОМИНО-РЕАКЦИЯ 1-ЗАМЕЩЕННЫХ 3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ С ДЕГИДРОБЕНЗОЛОМ И АЦЕТОНИТРИЛОМ

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

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

Настоящее исследование посвящено изучению домино-реакций 1-замещенных-3,4-дигидроизохинолинов с дегидробензолом, генерируемым *in situ* из трифлата *орто*-триметилсилилфенола действием фторида цезия в ацетонитриле. Исследуемые изохинолины **1a-d** медленно взаимодействуют с арином при комнатной температуре с образованием многокомпонентных смесей, из которых после хроматографического разделения с небольшим выходом (15–20 %) выделены 1-цианометил-2-фенилтетрагидроизохинолины **2a-d** (рис.).

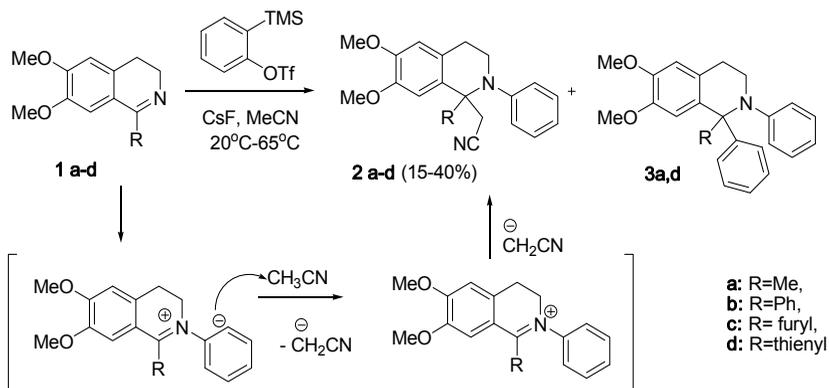


Рис.

При 65 °С выход **2a-d** увеличивается до 40 %. Однако в случае изохинолинов **1a,d** в качестве побочных продуктов образуются еще 1,2-дифенилзамещенные **3a,d** (15 %). Влияние условий реакции на выход соединения **2a** показан в табл. 1.

Таблица 1

Влияние условий реакции

Условия реакции	Время реакции	Выход
CsF, MeCN, 20 °C	3 дня	15 %
CsF, MeCN, 65 °C	1 день	30 %
CsF, MeCN, 150 °C, микро- волновое излучение	5 мин	15 %
ТВАТ, MeCN, 20 °C	1 день	Не удастся выделить в чистом виде

Микроволновое излучение существенно сокращает время реакции, но не влияет на выход целевого продукта. В присутствии тетрабутиламмоний дифтортрифенилсиликата (ТВАТ) реакция протекает легко, но не селективно. Выделить в чистом виде продукты реакции не удается.

Работа выполнена при поддержке гранта 13-03-90431 Укр_ф_а и гранта Президента РФ для поддержки молодых ученых МК-2367.2013.03.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА ПЕРХЛОРАТА НИКЕЛЯ(II) С КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫМ ДИ(А -ПИРИДИЛ) БИСПИДИНОМ

**В. Б. Кварталов¹, В. И. Сокол²,
Н. М. Колядина¹, В. В. Давыдов¹**

*¹Российский университет дружбы народов
Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6*

*²Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 31*

В продолжение работ по изучению координационного взаимодействия хлоридов и перхлоратов некоторых d-металлов: Co(II), Cu(II), Zn(II) и Hg(II) – с ди(α-пиридил)биспидиноаза-14-краун-4-эфиром (L) [1–3] нами был синтезирован биядерный катион-анионный комплекс L с перхлоратом никеля состава $[L Ni Ac Ni L (H_2O)_2][ClO_4]_3$ (I). Методом РСА показано, что строение I заметно отличается от изученного нами ранее катион-анионного комплекса L с хлоридом кобальта $[CoL(H_2O)][CoCl_4]$ (II) [3], хотя в обоих комплексах L выполняет одинаковую структурную функцию N,N,N,N-тетраденатного хелатного лиганда. Координационным полиэдром (КП) атомов обоих металлов является октаэдр, в котором донорный центр азамacroцикла, атом N(1), занимает аксиальную вершину.

Следует отметить, что важную роль в стабилизации молекул всех изученных комплексов [1–3] играют три вида ВВС: 1) с участием атомов кислорода молекул кристаллизационной воды O(5), подтягивающие эфирное звено к КП атомам металлов; 2) соединяющих атомы кислорода O(4) с атомами углерода бензольных циклов, что приводит к заметному уменьшению расстояний между плоскостями бензольных циклов; 3) две бифуркатные связи в краун-эфирном фрагменте. Ацетатный анион выступает в I в качестве мостикового лиганда, а один из трех перхлоратных анионов статистически разупорядочен. Комплекс никеля кристаллизуется в виде сольвата с молекулой этилового спирта.

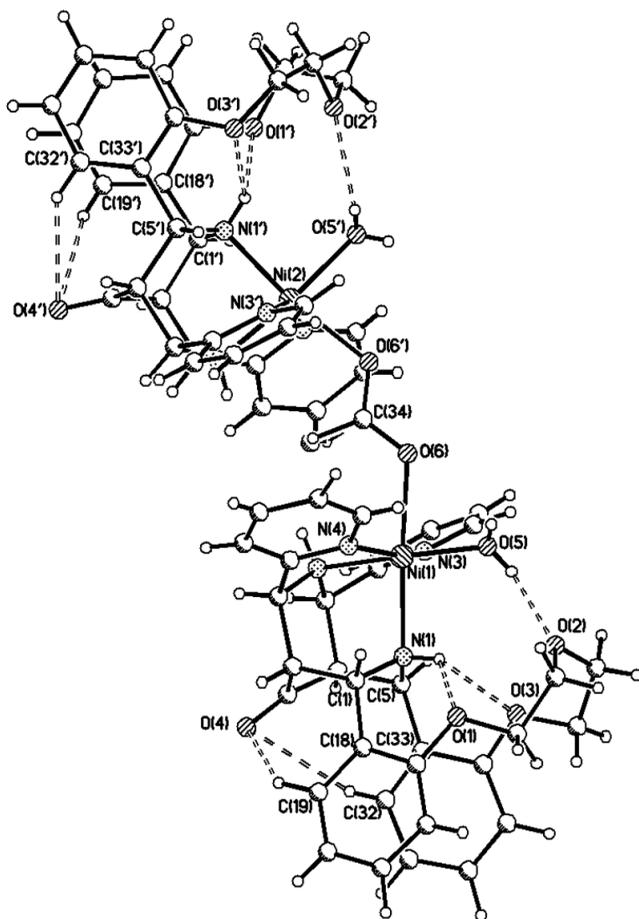


Рис. Структура биядерного комплекса L с перхлоратом никеля

Литература

1. 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.
2. 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 международным участием. М., 2012. С. 36.
3. Синтез нового аза-14-краун-4-эфира с ди(α -пиридил)замещенной биспидиновой субъединицей и кристаллическая структура его комплекса с CoCl_2 / Н. М. Колядина, В. И. Сокол, В. Б. Кварталов, В. В. Давыдов, Е. А. Фомичева, А. Т. Солдатенков, В. С. Сергиенко // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58, № 6. С. 762–768.

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

В. А. Котыло, Б. Н. Баженов

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

Большое число клинических и экспериментальных исследований последних лет посвящено антиоксидантам и их влиянию на организм человека. Для нормального функционирования организма необходимо поддерживать баланс между свободными радикалами и антиоксидантами [1].

Цель данной работы – исследование экстрактов растительного происхождения производства фирмы Biogin Biochemicals Co.Ltd. (КНР), а также их смесей с известными антиоксидантами дигидрохверцетином и аскорбиновой кислотой как перспективных комплексных лекарственных препаратов и биодобавок.

На спектрофотометре СФ-2000 при длине волны 730 нм, соответствующей максимуму поглощения катион-радикала 2,2-азобис(3-этилбензотиазол-6-сульфоновой кислоты) (далее $ABTS^{+}$), измеряли падение оптической плотности под действием исследуемых антиоксидантов. Для каждого исследуемого соединения строили график зависимости степени ингибирования $Ing \% = [(D_0 - D_i) / D_0] \cdot 100 \%$ от концентрации добавленного антиоксиданта. В качестве примера на рисунке приведена зависимость для аскорбиновой кислоты и экстракта зелёного чая.

Антиоксидантная активность (АОА) рассчитывалась как отношение углов наклонов зависимостей для соответствующего образца и аскорбиновой кислоты, используемой в качестве стандарта. Полученные средние значения по результатам не менее трёх измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Антиоксидантная активность экстрактов растительного сырья

Наименование образца	АОА
Зеленый чай	0,67
Волчья ягода	0,23
Лён масличный	1,34

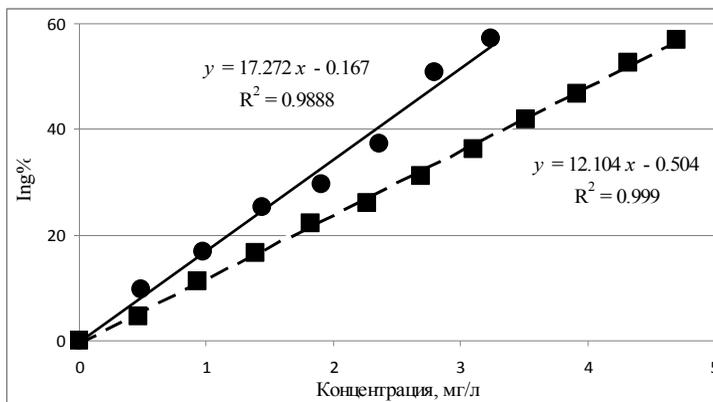


Рис. Зависимость степени ингибирования ABTS⁺ от концентрации аскорбиновой кислоты (●) и экстракта зеленого чая (■)

Для оценки взаимного влияния различных антиоксидантов готовились бинарные смеси экстрактов с аскорбиновой кислотой и дигидрокверцетином в различных соотношениях. В табл. 2 приведён один из результатов исследования.

Таблица 2

Антиоксидантная активность смесей экстракта зелёного чая и аскорбиновой кислоты различного состава

Соотношение зелёный чай / аскорбиновая кислота		АОА
100	0	0,81
75	25	0,57
50	50	0,51
25	75	0,47
0	100	0,89

Из табл. 2 видно, что, по крайней мере, для смесей экстракта зеленого чая и аскорбиновой кислоты усиления антиоксидантного эффекта при их совместном присутствии не наблюдается.

Литература

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

НАПРАВЛЕНИЕ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. Д. Мурашкина, А. В. Сапожков, И. Б. Богатова

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

В настоящее время получены высокомолекулярные вещества (полимеры) и материалы на их основе – пластические массы, волокна, каучуки, резины, органические покрытия, пленки, многочисленные материалы с комплексом заранее заданных свойств, которые находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Значительной областью потребления ПМ является производство тары, упаковки (гибкой и жесткой) и одноразовой посуды: около 40 % всего объема выпускаемых ПМ используется в качестве тары и упаковки пищевых (47 %) и непищевых (53 %) продуктов. С ростом мирового производства полимерных материалов обостряется проблема защиты окружающей среды от полимерного мусора, которым являются использованные изделия из ПМ и отходы их производства. От решения этой задачи в значительной степени будет зависеть экологическая ситуация в мире и, по всей видимости, темпы и направления развития производства ПМ. Радикальным решением этой проблемы является создание и освоение широкой гаммы ПМ, способных под действием факторов окружающей среды саморазлагаться через заданный промежуток времени на безвредные для живой и неживой природы компоненты. Именно биоразлагаемость высокомолекулярных соединений и будет тем приоритетным направлением разработки, которое позволит исключить значительное число проблем управления отходами из ПМ. Оценка сложившейся ситуации по разработке и освоению биоразлагаемых ПМ позволяет выделить два основных направления развития поисковых и прикладных работ в этой области:

– разработка биоразлагаемых ПМ на основе воспроизводимых источников сырья природного происхождения – крахмала, хитозана, полигидроксиалканоатов, производных целлюлозы и др.;

– придание биоразлагаемости промышленным высокомолекулярным синтетическим материалам.

Главными сырьевыми источниками для производства изделий из природных полимеров, способных к последующему, регулируемому биоразложению в природе, являются молочная кислота, гидроксикарбоксилаты, производные целлюлозы, хитозана, крахмала и др. Под воздействием микроорганизмов воды и почвы эти полимеры разлагаются, главным образом, на углекислый газ и воду.

Однако синтез биополимеров на сегодняшний день является дорогостоящим. В связи с этим в настоящее время проводятся разработки удешевления продукции за счет создания высокопроизводительных технологических процессов и получения саморазлагающихся биосинтетических полимерных материалов (БСПМ), которые создаются, как правило, из смесей природных и синтетических полимеров и далее используются для формования изделий по традиционным технологиям. Таким образом, в настоящее время актуальной задачей является создание композиций (смесей) из синтетических, полученных, главным образом, из нефти и природных материалов – БСПМ, в которых основой является синтетический полимер. Работы по получению биоразлагаемых композиций, сочетающих как природные, так и синтетические соединения, основываются на двух технологических подходах:

– получение сополимеров, в молекулярные цепи которых входят химические связи, легко разрушающиеся под действием микроорганизмов, что достигается методами сополимеризации природных, легко деструктурируемых и синтетических соединений;

– создание композиций, содержащих наряду с высокомолекулярной основой органические наполнители (крахмал, целлюлозу, амилозу, амилопектин, декстрин и др.), которые служат питательной средой для микроорганизмов.

При этом приоритетным является решение проблемы оптимального соотношения компонентов, обеспечивающего, прежде всего биоразлагаемость системы, а также высокие физико-механические свойства и приемлемую стоимость материала.

Наши исследования связаны с изучением полимерных упаковочных материалов и разработкой композиционных составов БСПМ, обеспечивающих необходимые физико-механические свойства в течение периода использования и способности к биоразложению.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ

А. С. Облизанова, Б. Н. Баженов

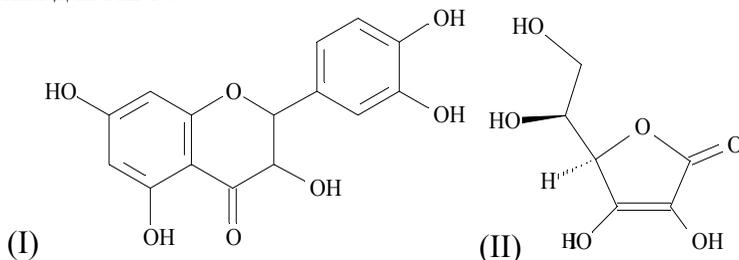
*Иркутский государственный университет
Россия, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1*

Важная роль в жизнедеятельности живых организмов принадлежит соединениям, обладающим антиоксидантной активностью (АОА). С целью создания препаратов лечебно-профилактического действия для её оценки [1] используют исследования непосредственно на живых организмах (*in vivo*), которые дорогостоящи, трудоемки и длительны, либо химические методы (*in vitro*), дающие иногда малосопоставимые результаты.

Результат любого химического процесса зависит от двух типов параметров – экстенсивных, связанных с концентрацией антиоксиданта в реакционной смеси, и интенсивных, которые определяются скоростью реакции и зависят от строения как антиоксиданта, так и свободного радикала [2].

Целью данной работы являлась оценка влияния различных факторов в широко распространенном методе определения АОА ТЕАС (trolox equivalent antioxidant capacity).

К предварительно термостатированному при заданной температуре раствору катион-радикала $ABTS^{+}$ непосредственно в кювете спектрофотометра СФ-2000 добавляли определённое количество исследуемого антиоксиданта (дигидрокверцетина – I и аскорбиновой кислоты – II) и регистрировали изменение оптической плотности при длине волны 730 нм, соответствующей максимуму поглощения для $ABTS^{+}$.



В качестве одного из примеров на рис.1 показана динамика восстановления $ABTS^{*+}$ при добавлении к нему раствора (I). Через 2,5 часа концентрация $ABTS^{*+}$ существенно падает, причём особенно быстро – в начальный промежуток времени. Через сутки процесс не прекращается – оптическая плотность снизилась до 0,3. Используемый в данном методе $ABTS^{*+}$ достаточно стабилен в течение месяца, что не позволяет объяснить падение его концентрации без участия антиоксиданта.

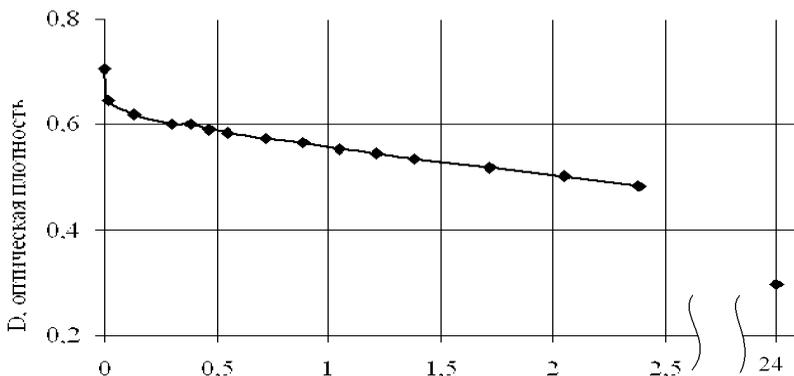


Рис.1. Динамика восстановления $ABTS^{*+}$ дигидрокверцетином

Из полученных результатов следует, что данная методика оценки АОА с измерением оптической плотности через фиксированное время (4 мин) после смешения реагентов приводит к недооценке активности антиоксиданта, так как различные структурные фрагменты его молекулы могут взаимодействовать с модельным радикалом по разным механизмам с различными скоростями.

Кроме того, существенный вклад в динамику взаимодействия $ABTS^{*+}$ с различными антиоксидантами вносит температура, что не позволяет адекватно оценить их АОА по используемой нами методике.

Литература

1. Хасанов В. В., Рыжова Г. Л., Мальцева Е. В. // Химия растительно сырья. 2004. № 3. С. 63–75.
2. Анисимович И. П., Дейнека В. И., Дейнека Л. А., Фролов П. А., Мясникова П. А. // Науч. ведомости Белгород. гос. Ун-та. Сер. Естественные науки. 2010. № 9, вып. 11. С. 104–110.

СИНТЕЗ 5-ЭТИНИЛЗАМЕЩЕННЫХ 4,5-ДИГИДРО-1H-ПИРАЗОЛОВ

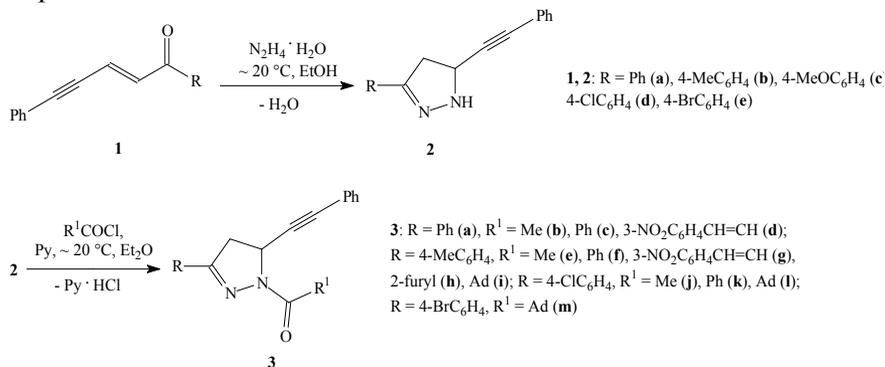
И. С. Один, А. А. Голованов

*Тольяттинский государственный университет
Россия, 445667, Тольятти, ул. Белорусская, 14*

Для производных 4,5-дигидро-1*H*-пиразола (пиразолина) характерно наличие многих видов биологической активности. В настоящей работе нами выполнен синтез ряда 4,5-дигидро-1*H*-пиразолов, содержащих фенилэтинильный фрагмент, которые могут проявлять противомикобактериальную активность [1].

Удобным методом синтеза таких соединений может служить реакция сопряженных ениновых кетонов с гидразинами. Из литературы известно, что такие активированные винилацетилены могут по-разному взаимодействовать с гидразинами. Направление реакции циклоконденсации определяется преимущественно строением субстрата. Так, например, (*E*)-1,5-дифенилпент-1-ен-4-ин-3-он взаимодействует с ацетилгидразином по тройной связи [2], а с фенилгидразином – по двойной [3]. Реакция этого кетона с гидразингидратом приводит к образованию смеси пиразолов [4].

Нами изучено взаимодействие (*E*)-1,5-диарилпент-2-ен-4-ин-1-онов **1a–e** с гидразингидратом. Данная реакция идет в этиловом спирте уже при комнатной температуре. В результате с выходом до 84 % образуются 3-арил-5-(2-фенилэтинил)-4,5-дигидро-1*H*-пиразолы **2a–e**.



Синтезированные пиразолины **2a–e** неустойчивы и легко окисляются на воздухе. В диэтиловом эфире в присутствии пиридина они легко ацилируются хлорангидридами карбоновых кислот, образуя с хорошим выходом (до 80 %) устойчивые ацилпроизводные **3a–m**. Эта реакция позволяет вводить в молекулу пиразолинов фармакофорные группы, например, 2-фурильный или адамантильный.

Состав соединений **2a–e** и **3a–m** подтверждается элементарным анализом и масс-спектрами высокого разрешения, а их строение – данными спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C и ИК спектрами. В спектрах ЯМР ^1H пиразолинов **2a–e** и **3a–m** присутствуют сигналы диастереотопных протонов 4- CH_2 , а также мультиплет протона 5- CH пиразольного цикла. В спектрах ЯМР ^{13}C наблюдаются сигналы атомов углерода пиразольного цикла, тройной связи и карбонильной группы (для ацилпроизводных **3a–m**). В ИК спектрах присутствуют характеристические полосы связи $\text{C}\equiv\text{C}$ в области 2227–2218 cm^{-1} .

Строение ацетилпиразолина **3b** изучено методом РСА.

Литература

1. Rahman Md. A., Siddiqui A. A. // *Int. J. Pharm. Sci. Drug Res.* 2010. Vol. 2, N 3. P. 165–175.
2. Waldo J. P., Mehta S., Larock R. C. // *J. Org. Chem.* 2008. Vol. 73, N 17. P. 6666–6670.
3. Ботвинник Е. В., Баландов А. Н., Кузнецов М. А. // *Журн. орг. химии.* 2001. Т. 37, № 3. С. 446–450.
4. Reimlinger H., Vandewalle J. J. M. // *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1968. Vol. 720. P. 117–123.

**СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НОРБОРНЕНА
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ
С ДИИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ**

**М. В. Пахомова, А. Н. Мамурова,
Д. С. Суслов, М. В. Быков, В. С. Ткач**

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

В 90-х годах Брукхарт с сотр. разработали класс никелевых и палладиевых катализаторов с объемными α -дииминовыми лигандами, которые могут полимеризовать алкены. Такие катализаторы позволяют получать полимеры с различной степенью разветвления и относительно низкой чувствительностью по отношению к электронодонорным функциональным группам в виниловом мономере. Разработка в 1991 г. каталитических систем на основе металлов начала переходного ряда состава металлоцен/метилалюмоксан (МАО) для полимеризации норборнена и его производных, и сополимеризации норборнена с этиленом открыла новую область в химии полиолефинов. С тех пор такие сополимеры циклических олефинов являются предметом академических и промышленных исследований. Норборнен (бицикло[2.2.1]гептен-2) и его производные могут полимеризоваться по механизму метатезиса, радикальной, катионной и аддитивной полимеризации (рис.). Аддитивная полимеризация протекает с раскрытием двойной связи и приводит к полимерам, содержащим неизменные циклические структуры в основной цепи. Полимеры норборнена и его производных проявляют комбинацию свойств, которые делают их великолепным материалом для применения в оптике и электронике: волноводы для телекоммуникационных материалов, субстраты для производства дисплеев, матрицы для фоторезистов, упаковка в электронной промышленности.

Некоторые дииминовые комплексы палладия (обычно состава $[(N^N)Pd(CH_3)(L)]A$, где L – молекула растворителя, например OEt_2 , A – слабокоординированный анион) могут быть использованы как однокомпонентные катализаторы для полимеризации норборнена и

этилена. Недостатком этих катализаторов является их высокая чувствительность к примесям кислорода и влаги, а также использование Mg- и Li-органических соединений при синтезе исходных комплексов. Большинство катализаторов представляют собой системы состава $(N^{\wedge}N)PdX_2/MAO$ (где X – ацидолиганд, чаще всего галогенид). Также, кроме MAO в качестве сокатализаторов используют органическую кислоту Льюиса трис(пентафторофенил)боран, $B(C_6F_5)_3$, в том числе в сочетании с триэтилалюминием. Вследствие высокой стоимости таких сокатализаторов, возникает необходимость поиска новых активаторов, которые могут быть использованы как заменители MAO и борорганических соединений. Простая кислота Льюиса BF_3 , в форме эфирата трифторида бора, BF_3OEt_2 , ранее в работах сотрудников кафедры физической и коллоидной химии ИГУ была успешно применена для полимеризации мономеров ряда норборнена, в сочетании с β -дикетонатными комплексами палладия, $Pd(acac)_2$ и $[(PR_3)_2Pd(acac)]BF_4$ в качестве катализаторов.

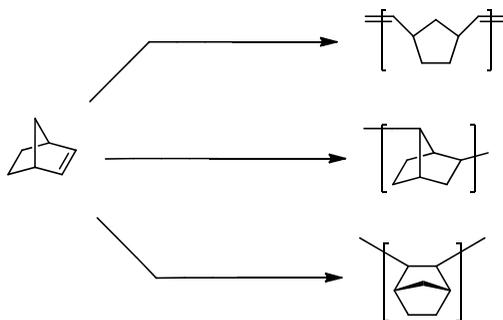


Рис. Варианты полимеризации норборнена

В данном докладе представлены результаты по изучению возможности синтеза ряда новых палладиевых комплексов с дииминовыми лигандами $[(N^{\wedge}N)Pd(acac)]BF_4$ (где асас – ацетилацетонат), а также их применения в сочетании с эфиратом трифторида бора для полимеризации норборнена и его производных.

Работа выполнена в рамках задания № 2014/51 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России (код проекта: 627).

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

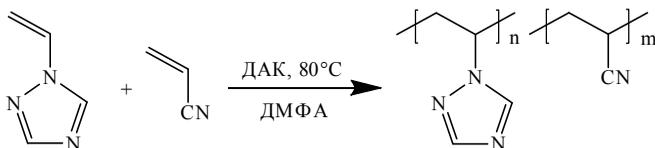
А. В. Рыбалко, Н. П. Кузнецова, Т. Г. Ермакова

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

Уникальные свойства 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) открывают широкие возможности синтеза перспективных доступных многофункциональных полимерных материалов с комплексом разнообразных практически ценных свойств: хорошей растворимостью в воде и диполярных органических растворителях, комплексообразующей, кватернизирующей способностью, химической и термической стабильностью, биосовместимостью [1].

В настоящей работе методом радикальной сополимеризации ВТ с доступным промышленным мономером акрилонитрилом (АН) в широком интервале исходных соотношений нами синтезированы новые сополимеры ВТ–АН и исследованы их физико-химические свойства.

Реакцию проводили в гомогенных условиях в диметилформамиде (ДМФА), в интервале соотношений исходных мономеров 10–90 мол %. в присутствии инициатора – динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК), при температуре $80 \pm 0,05$ °С в течение 0,5 ч.



Состав и структуру сополимеров устанавливали методами элементного анализа, ИК, ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Сополимеры представляют собой порошки белого цвета, хорошо растворимые в полярных растворителях (ДМФА, ДМАА, ДМСО), азотной кислоте, термостойкие (критическая потеря массы при 320 °С).

Реакция протекает с образованием сополимеров различного состава, выход продуктов колеблется в зависимости от соотношения исходных мономеров (57–85 %) и достигает 85 % при максималь-

ном содержании АН. Сополимеризация ВТ–АН носит азеотропный характер, точка азеотропа соответствует исходному соотношению мономеров 50:50 мол. %. Эффективные константы сополимеризации r_1 и r_2 определены по методу Файнемана – Росса, с предварительным планированием эксперимента по Тидвелу и составили: $r_1 = 0,66 \pm 0,012$ и $r_2 = 0,61 \pm 0,006$. Это говорит о том, что в изучаемой системе активность обоих мономеров практически одинакова.

Полученные сополимеры являются перспективными для разработки эффективных сорбентов, катализаторов, матриц для получения нанокompозитов.

Литература

1. Ермакова Т. Г., Кузнецова Н. П. Перспективные области применения гомополимеров и сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола // Наука производству. 2003. № 6. С. 55–59.

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ВЕРХНЕЧОНСКОЙ НЕФТИ

И. Д. Скородинская, Д. Э. Муштатова, Е. Ф. Рохина

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

Создание новых высокотехнологичных и модернизация существующих перерабатывающих производств являются необходимыми условиями для укрепления и повышения конкурентоспособности экономики России. Перспективы развития нефтеперерабатывающей промышленности невозможно представить без расширения знаний о химическом составе нефтей, их фракций, нефтяных остатков. Содержание аренов резко ограничивают современными экологическими требованиями к моторным топливам. В то же время полициклические арены применяются в промышленности органического синтеза.

В качестве объекта исследования использовалась Верхнечонская нефть. Образец нефти фракционировали под вакуумом в лабораторных условиях при остаточном давлении 1 мм рт. ст. В результате были получены три фракции и остаток, выкипающий при температуре более 350 °С.

Для изучения нефтяных фракций применена комплексная схема, включающая химические, хроматографические и спектральные методы. В настоящем сообщении приведены результаты исследования фракций 200–250 °С, 250–350 °С, выход которых составил 7,7 и 15,3 % соответственно.

Фракции разделяли элюэнтной адсорбционной хроматографией. В результате разделения были получены гексановые, бензольные и ацетоновые элюаты. Методом препаративной ТСХ арены были выделены из гексановых и бензольных элюатов. Установлено, что более 65 % гексановых элюатов представлены алкиларенами, преимущественно бициклическими. В бензольных элюатах присутствуют три- и полициклические арены. Состав выделенных углеводородов уточняется (методами ВЭЖХ и ЯМР).

РН-ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ГИДРОГЕЛЕЙ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДЕКСТРАНА

**С. О. Соломевич, П. М. Бычковский, Т. Л. Юркштович,
Н. В. Голуб, А. Б. Гайдалович, В. А. Будевич**

НИИ ФХП БГУ

Республика Беларусь, 220030, Минск, ул. Ленинградская, 14

Для создания систем адресной доставки лекарств перспективными носителями противоопухолевых веществ являются биodeградируемые гидрогели в виде микро- и наночастиц, которые обладают уникальной биосовместимостью, возможностью создания эффекта перегрузки лекарственным веществом, чувствительностью их физико-химических свойств к изменению условий внешней среды. В последние десятилетия к наиболее перспективным полимерам для получения гидрогелей, используемых в качестве носителей биологически активных веществ, относят полисахариды, например, декстран, крахмал, хитозан и др.

В предыдущих работах [1; 2] в системе декстран – ортофосфорная кислота – мочевины были синтезированы образцы модифицированного гелеобразующего декстрана с фосфорнокислыми и карбаматными группами (ФКД) и изучена зависимость содержания функциональных групп (фосфорнокислых и карбаматных) в полисахариде от изменения мольного соотношения реагентов в смеси, а также температуры и времени реакции. Целью данной работы являлось исследование рН-чувствительности и расчет параметров структуры сетки полученных гидрогелей для оценки возможности их использования в качестве носителей противоопухолевых веществ.

Изучение изменения равновесной степени набухания гидрогелей ФКД проводилось в широком диапазоне рН (1,2–12,0). В сильнокислых средах степень набухания ФКД низкая, что связано с незначительной степенью диссоциации фосфорнокислых групп. По мере увеличения рН доля депротонированной формы ФД неуклонно растет, что приводит к увеличению энергии отталкивания одноименно заряженных фосфат-ионов друг от друга, росту степени набухания. При этом следует отметить, что плато на кривых степень

набухания – рН в интервале рН 4,0–5,5 и 8,0–9,5 соответствуют первому и второму скачкам титрования, т.е. в областях, где фосфорнокислые группы полностью диссоциированы по первой и второй ступеням соответственно. Предельная равновесная степень набухания гидрогелей ФД наблюдается при рН 8,0–8,5. В интервале рН 8,5–11,0 степень набухания гидрогелей незначительно уменьшается, что может быть связано с эффектом конденсации противоионов и экранированием зарядов фосфат-ионов избытком ионов Na^+ , сопровождающимся подавлением полиэлектролитного набухания. Дальнейший рост рН (11,0–12,0) приводит к резкому увеличению равновесного набухания гидрогелей ФД, что может быть объяснено разрушением их структуры вследствие разрыва сшивок и перехода двухзамещенных фосфорнокислых эфиров в монозамещенные эфиры.

Практически полное исчезновение полиэлектролитных эффектов при набухании исследуемых гидрогелей в кислых средах имело место также и в средах с высокой ионной силой, что свидетельствует о том, что в этих условиях они ведут себя как нейтральные. Этот факт позволяет использовать для расчетов параметров структуры сетки уравнение Пеппаса – Меррилла [3]. Рассчитанные молекулярные массы межзловых цепей составили 5900–25600 г/моль, что сильно превышает теоретические, рассчитанные на основании массовой доли двухзамещенных фосфатов из значений обменной емкости. Это свидетельствует о наличии в полимерной сетке гидрогелей фосфорилированных полисахаридов большого количества различных дефектов, а также о неучастии некоторой доли двухзамещенных эфиров в образовании межмолекулярных сшивок.

Литература

1. Патент РФ 2455007, МПК А 61К31/721 / Т. Л. Юркштович, С. А. Беляев, Н. К. Юркштович [и др.] ; заявитель НИИ ФХП БГУ, Гос. науч. учреждение «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси». № а 2010144469; заявл. 01.11.2010, опубл. 10.07.2012.
2. Юркштович Т. Л., Голуб Н. В., Юркштович Н. К. [и др.] // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85, № 11. С. 1867–1875.
3. Hydrogels in pharmaceutical formulations / N.A. Peppas [et al.] // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2000. Vol. 50. P. 27–46.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ И РЕЛИЗА ЦИСПЛАТИНА ГИДРОГЕЛЯМИ ФОСФАТОВ ДЕКСТРАНА

**С. О. Соломевич, А. Б. Гайдалович, П. Ю. Мирчук,
П. М. Бычковский, Т. Л. Юркштович**

НИИ ФХП БГУ

Республика Беларусь, 220030, Минск, ул. Ленинградская, 14

Полимерные системы для целенаправленной доставки лекарственных средств позволяют повысить терапевтический эффект активного вещества, уменьшить токсичность и увеличить селективность его действия. Одним из направлений в данной области является синтез пролонгированных лекарственных форм противоопухолевых препаратов на основе гидрогелей. В данной работе в качестве полимеров-носителей использовали образцы модифицированного гелеобразующего декстрана с фосфорнокислыми и карбаматными группами (ФКД) [1], так как они обладают высокой проницаемостью для низкомолекулярных соединений, высокой скоростью сорбции, хорошей биосовместимостью, собственной антипролиферативной активностью и способностью к полной биодеградации. Целью работы являлось создание пролонгированной гидрогелевой лекарственной формы противоопухолевого препарата цисплатина (цис-диамминдихлорплатина(II)).

Для выполнения поставленной задачи была изучена зависимость процессов сорбции и релиза цисплатина гидрогелями ФКД с содержанием фосфорнокислых (C_p) и карбаматных групп 1,7–3,5 и 1,2–2,4 ммоль/г соответственно и степенью равновесного набухания (Q) в диапазоне 48–201 г/г. Сорбция проводилась из водных растворов цитостатика, а релиз изучался через полупроницаемую мембрану, моделирующую клеточную стенку, в фосфатный буферный раствор с pH 6,8.

Было установлено, что кинетика сорбции цисплатина практически не зависит от степени сшивки, а время достижения сорбционного равновесия не превышает 15 мин. Это свидетельствует о том, что в основном сорбция происходит на уровне макропор (от 1 до 10 мкм) и супермакропор (> 10 мкм) [2].

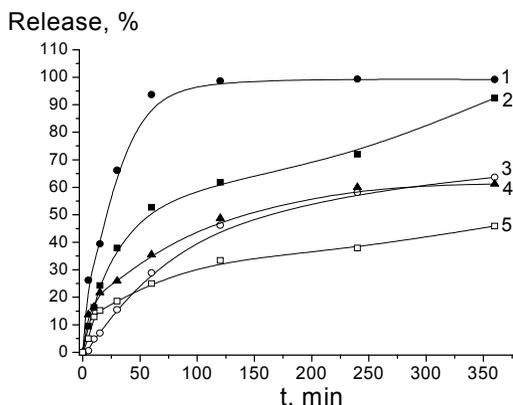


Рис.1. Кривые высвобождения цисплатина из: 1 – водного раствора; 2 – ФКД₁ ($Q = 201$ г/г, $C_p = 1,7$ ммоль/г); 3 – ФКД₂ ($Q = 140$ г/г, $C_p = 2,4$ ммоль/г); 4 – ФКД₃ ($Q = 60$ г/г, $C_p = 2,5$ ммоль/г); 5 – ФКД₄ ($Q = 48$ г/г, $C_p = 3,5$ ммоль/г)

Высвобождение цисплатина происходит в две стадии. В течение первой фазы процесса, которая продолжается до 4 ч, происходит релиз адсорбированного цисплатина с поверхностей и приповерхностных областей пор ФКД, в данной фазе преобладает диффузия цитостатика. Установлено, что максимальная доля высвобожденного цитостатика зависит от содержания фосфорнокислых групп полимера и соотношения цисплатин:ФКД (рис.). При этом степень сшивки, и, соответственно, степень набухания, практически не влияют на кинетику высвобождения цисплатина. Это объясняется тем, что гидрогель является макропористым с размером пор > 1 мкм [2]. После высвобождения от 30 % (Cis-Pt:FD = 6:1000) до 60 % (Cis-Pt:FD = 16:1000) диффузия цитостатика из гидрогеля прекращается и кривая высвобождения выходит на плато. Вторая стадия релиза происходит по мере биодеградации полимерной матрицы и длится до полного растворения полимера.

Литература

1. Юркштович Т. Л., Голуб Н. В., Юркштович Н. К. // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85, № 11. С. 1867–1875.
2. Ganji F., Vasheghani-Farahani S., Vasheghani-Farahani E. // Iranian Polymer Journal. 2012. Vol.19, N 5. P. 375 – 398.

СИСТЕМЫ ОТВЕРЖДЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕКЛОПЛАСТИКОВЫХ КОМПОЗИТНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

И. И. Спиридонов, Е. И. Лагушева

*Тверской государственный технический университет
Россия, 170026, Тверь, наб. А.Никитина, 22*

Отверждение ненасыщенных полиэфиров проводят преимущественно в присутствии инициаторов радикальной полимеризации, главным образом, перекисей [1].

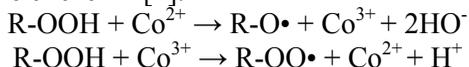
Иницирующая активность перекисей, оцениваемая температурой, при которой время гелеобразования τ_g промышленной полиэфирной смолы общего назначения составляет 15 мин, снижается в ряду [2]:

ПЛ > ПДХБ > ПМЭК > ПА > ПЦГ > ПБ > ГПК > ГПП > ТБПА
> ТБПБ > ГПТБ > ТБПФ > ПДК > ПТБ

Некоторые вещества разлагают перекиси с образованием свободных радикалов даже при комнатной температуре. Эффективны азотосодержащие ускорители, например, третичные амины [2]: диметиланилин (ДМА), диоксиэтиланилин (ДОЭА) и др. Активность ускорителей снижается в ряду:

ДМТ > ДМА > ДОЭА > ДЭА

В иницирующих системах холодного отверждения важную роль играют металлсодержащие ускорители, главным образом, соли металлов переменной валентности [1]. Кобальтовые ускорители (например, Akzo Nobel NL-51P), применяемые в сочетании с перекисными производными кетонов (например, Akzo Nobel Butanox M-50 или Syrgis Andonox KP-9) образуют окислительно-восстановительные системы [2]:



В этой системе реализуется обратимый цикл попеременного окисления и восстановления Со гидроперекисью. Отверждение в присутствии перекисей и нафтената кобальта, Co^{2+} иногда практи-

чески полностью окисляется в Co^{3+} на начальной стадии реакции, продолжительность которой сокращается в ряду перекисей:



Таким образом, общая скорость процесса определяется скоростью второй реакции. По достижению максимальной степени окисления ускорителя начинает преобладать реакция восстановления, постепенно приводящая к почти полному исчезновению Co^{3+} [2].

Литература

1. Панкратов Е. А., Старовойтова Н. Ю. Химия и физика полимеров. Ч. 1. Химия полимеров : учеб. пособие. Тверь : ТГТУ, 2008. 120 с.
2. Седов Л. Н., Михайлова З. В. Ненасыщенные полиэфиры. М. : Химия, 1977. 232 с.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУММЫ ИРИДОИДОВ ИЗ *PHLOMIS SEVERTZOVII*

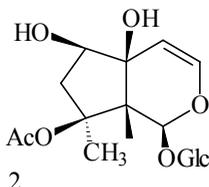
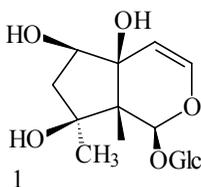
**Д. А. Усманов, Н. Ш. Рамазанов,
И. Д. Бобаев, У. Ю. Юсупова**

*Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова
АН РУз, 100170, Ташкент, пр. Мирзо Улугбек, 77*

Иридоидные гликозиды рассматриваются как перспективный класс соединений для создания новых лекарственных препаратов на основе природных веществ.

Фармакологическое изучение иридоидов, выделенных из разных растений, подтверждает, что эти соединения обладают довольно широким спектром действия. Доказано научными исследованиями, что иридоиды противостоят образованию свободных радикалов, контролируют холестерин, повышают энергию и иммунитет в организме, снижают воспаление, предотвращают мутацию клеток и поддерживают здоровую мозговую активность и работу сердца.

В Институте химии растительных веществ введен в медицинскую практику препарат «Ирихол» – гарпагид (1) и ацетилгарпагид (2), обладающий гепатозащитным и желчегонным, также лактостимулирующим действием, созданный на основе иридоидов, выделенных из *Ajuga turkestanica*.



С целью выделения биологических активных веществ мы выбрали растения *Phlomis severtzovii* (сем. *Labiatae*), произрастающие в Узбекистане.

В результате проведенного поиска иридоидсодержащих растений среди представителей отечественной флоры удалось показать, что довольно перспективными в этом отношении являются некоторые виды из рода *Phlomis*. Так, часто встречающимся видом на тер-

ритории Средней Азии, в частности, в Ташкентской и Ферганской областях является *Phlomis severtzovii* (сем. *Lamiaceae*).

Высушенную и измельченную надземную часть *Phlomis severtzovii* экстрагировали три раза MeOH. Экстракт концентрировали и разбавляли равным объемом воды. Полученный осадок удаляли фильтрацией и упаривали MeOH. Водную часть последовательно экстрагировали хлороформом, бутанолом-1. После упаривания растворителей под вакуумом была получена бутанольная фракция. Бутанольные вытяжки упаривали на роторном испарителе. Получили остаток в виде порошка.

Таким образом, результат экстракции показал, что растение содержит в достаточных количествах иридоиды.

ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛСИЛОКСАНА И СУЛЬФЕНИЛХЛОРИДОВ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Н. П. Шапкин, Е. И. Карпова, М. В. Тутов

*Дальневосточный федеральный университет
Россия, 690950, Владивосток, ул. Суханова, 8*

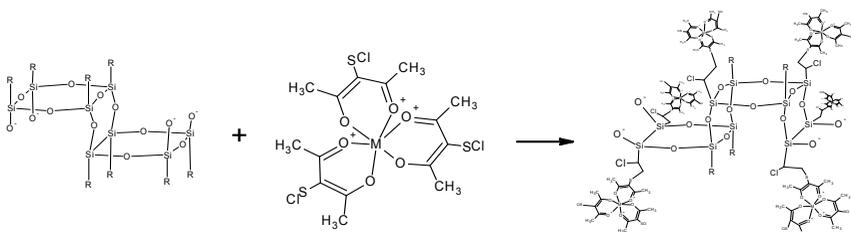
На протяжении последних двух десятилетий наиболее развивающимися областями науки являются изучение дендримеров и гиперразветвленных полимеров.

В настоящей работе были получены гиперразветвленные полимеры на основе поливинилсилсесквиоксана, сульфенилхлоридов ацетилацетонатов металлов и винилтрибутилсилана.

Получение гиперразветвленных полимеров проводили с различным соотношением сульфенилхлоридов ацетилацетонатов металлов (с.х. ац. ац. металлов) и поливинилсилоксана, равным соответственно 1:1, 2:1, 3:1 и 4:1. В реакцию вводились с.х. ац.ац. Cr(III), Co(III) и Al(III).

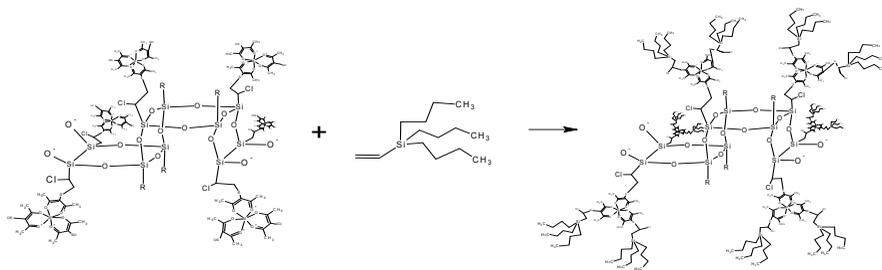
Синтез гиперразветвленных полимеров проводили в 2 стадии:

На первой стадии синтеза вели присоединение сульфенилхлорида ацетилацетоната металла к поливинилсилсесквиоксану.



где R = $-\text{CH}=\text{CH}_2$, M = Cr(III), Co(III), Al(III)

На второй стадии синтеза к соединению, полученному на 1-й стадии, присоединяли винилтрибутилсилан.



Целевые соединения выделялись гельхроматографически, состав и строение всех полученных гиперразветвленных полимеров исследованы и подтверждены методами гелипроникающей хроматографии, ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Исследование показало, что при соотношениях сульфенилхлорида ацетилацетонатов Cr(III), Co(III), Al(III) и поливинилсилсесквиоксана, равных соответственно 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 проходит присоединение 44 %, 53 %, 59 % и 60 % сульфенилхлоридных групп соответственно (рис.). Результаты полученных исследований говорят о том, что достигнут предел насыщаемости, т.е. при взаимодействии с.х. ац. ац. мет. с винильными группами, реакционная способность оставшихся винильных групп резко снижается и образование полимера не происходит.

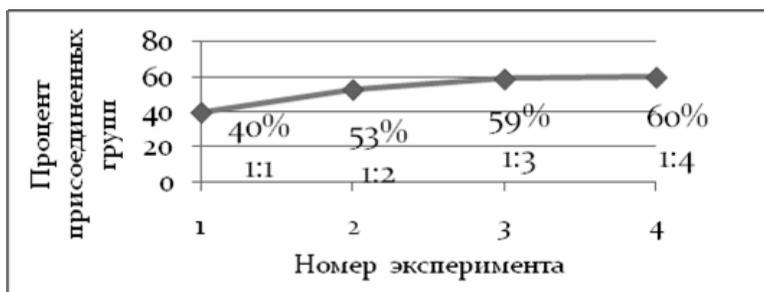


Рис. Доля винильных групп, вступивших в реакцию присоединения поливинилсилсесквиоксана и сульфенилхлоридов ацетилацетонатов Cr(III), Co(III), Al(III)

КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В РЕАКЦИЯХ СУЗУКИ – МИЯУРЫ И МИЦОРОКИ – ХЕКА НА ЕСТЕСТВЕННОМ СОДЕРЖАНИИ ИЗОТОПОВ

**Е. В. Ярош, Н. А. Лагода, Е. В. Ларина,
А. А. Курохтина, А. Ф. Шмидт**

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

Исследования закономерностей кинетического изотопного эффекта (КИЭ) в реакциях кросс-сочетания в основном проводятся для установления природы стадий, определяющих скорость реакции. Нами было предложено проводить измерения КИЭ с целью различения гомогенного, наноразмерного и гетерогенного механизмов катализа, что является чрезвычайно актуальной проблемой исследования реакций кросс-сочетания арилгалогенидов и, в частности, реакций Мицороки – Хека и Сузуки – Мияуры [1].

Исследования КИЭ проводились нами в условиях конкуренции молекул одного и того же органического вещества, содержащего изотопы ^{79}Br и ^{81}Br , а также ^{12}C и ^{13}C . Измерение величин КИЭ осуществлялось с помощью высокоинформативного, и при этом экспрессного метода хромато-масс-спектрометрии. Регрессионный анализ полученных данных позволил установить, что в условиях конкуренции арилбромидов с естественным содержанием изотопов ^{79}Br и ^{81}Br в реакции Сузуки – Мияуры наблюдается изменение величины КИЭ при замене растворимого предшественника катализатора на нерастворимый гетерогенный предшественник. Кроме того, природа предшественника катализатора сказывалась и на величине КИЭ, измеренного на естественном содержании изотопов ^{12}C и ^{13}C в арилбромиде. Такой результат, на наш взгляд, является доказательством, по крайней мере, частичного протекания реакции на поверхности гетерогенных форм палладия, поскольку, согласно общепринятым представлениям, состав и строение образующихся в реакциях кросс-сочетания растворимых комплексов палладия не зависят от типа используемого предшественника.

В то же время в реакции Мицороки – Хека варьирование природы предшественника катализатора не привело к изменению величины КИЭ, что указывает на неизменность природы истинного катализатора. В соответствии с общепринятой схемой превращений палладия в ходе реакций кросс-сочетания [1], таким катализатором являются истинно растворенные молекулярные комплексы палладия.

Работа выполнена при поддержке гранта для поддержки научно-исследовательской работы аспирантов и молодых сотрудников Иркутского государственного университета № 111-13-208.

Литература

1. Шмидт А. Ф. Курохтина А. А. Различение гомогенного и гетерогенного механизмов катализа в реакциях Мицороки – Хека и Сузуки – Мияуры: проблемы и перспективы // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53, № 6. С. 760–777.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Аксёнова Т. В. 25
Александрова Н. А. 72
Алексеева К. Е. 16
Анимица И. Е. 23
Антошкина Е. В. 59
Аришина К. В. 18
Астапова Д. В. 44

Б

Бабенко И. А. 20, 74
Бабкин В. А. 4, 88
Баженов Б. Н. 96, 100
Барыкина Ю. А. 22
Баскакова С. А. 23
Белова К. Г. 23
Бердникова Е. В. 76
Бобаев И. Д. 115
Богатова И. Б. 98
Брюзгина А. В. 25
Будевич В. А. 109
Бухаров И. В. 78
Быков М. В. 78, 104
Бычковский П. М. 109, 111

В

Варламов А. В. 82, 92
Вильмс А. И. 20, 74
Вильянен Д. В. 27
Власова Е. Г. 80
Волкова Н. Е. 46
Воронов А. С. 16, 48

Г

Гайдалович А. Б. 109, 111
Галайда А. П. 46
Гельфанд Н. А. 28

Гиниятуллина Ю. Р. 30
Голованов А. А. 102
Голуб А. Я. 32
Голуб Н. В. 109
Гросс В. И. 27
Гуранова Н. И. 82, 92
Гуринович Н. С. 84
Гусева О. Ю. 86

Д

Давыдов В. В. 94
Дельмухаметова А. И. 65
Димова Л. М. 38, 50, 57
Доброхотова Е. В. 34
Думанская Н. А. 36

Е

Ермакова Т. Г. 106
Ефремов А. Н. 59

З

Золотарева Е. Е. 88

И

Иванов А. В. 6, 90
Иванова А. А. 90
Ильенко К. А. 38
Ильющенкова В. В. 82, 92

К

Каймиева О. С. 22, 40, 61
Карпова Е. И. 117
Кашевский А. В. 52
Кварталов В. Б. 94
Ким Д. Г. 76
Колядина Н. М. 94
Королева Г. Н. 16, 48

Корюкова В. А. 42
Котенёва Е. А. 44
Котыло В. А. 96
Кузнецова Н. П. 106
Култышкина Е. К. 34
Курохтина А. А. 119

Л

Лагода Н. А. 119
Лагусева Е. И. 113
Ларина Е. В. 119
Листратова А. В. 82, 92

М

Маклакова А. В. 46
Мамурова А. Н. 104
Матвеева К. В. 59
Минеева Л. А. 27
Мирчук П. Ю. 111
Михайловская З. А. 18
Морозова М. В. 22, 40, 61
Мурашкина А. Д. 98
Муштатова Д. Э. 108

Н

Недвецкая Г. Б. 36
Непомнящих А. Д. 48
Неудачина Л. К. 32

О

Облизанова А. С. 100
Один И. С. 102

П

Панзырева А. Б. 50
Пахомова М. В. 78, 104
Петровский С. К. 84

Р

Разов В. И. 63
Ракова О. В. 59
Рамазанов Н. Ш. 115

Романов А. Р. 9
Рохина Е. Ф. 86, 108
Рулёв А. Ю. 9
Руднева Д. Ю. 52
Рудницкая О. В. 34
Русских О. В. 25
Рыбалко А. В. 106
Рязанцев И. С. 11

С

Сапожков А. В. 98
Сафронов А. Ю. 52
Свистунова И. В. 28
Скородинская И. Д. 108
Спиридонов И. И. 113
Собина Е. П. 42
Сокол В. И. 94
Соломевич С. О. 109, 111
Степанова А. А. 80
Суслов Д. С. 78, 104

Т

Титова Ю. Ю. 72
Ткач В. С. 78, 104
Трофимова Н. Н. 88
Труханенко А. В. 63
Тутов М. В. 117

У

Узлова Е. М. 54
Урусова А. С. 25
Усманов Д. А. 115

Ф

Фефелова А. А. 55, 57
Фёдорова Л. С. 55, 57
Филиппова А. Д. 44
Фортальнова Е. А. 34

Х

Хальченко И. Г. 63
Хныкина К. А. 59

Ходоев А. А. 78

Ч

Чистякова А. А. 61

Ш

Шангараев К. Р. 65

Шапкин Н. П. 63, 117

Шарипов Т. В. 65

Шаулина Л.П. 54

Шкуратов А. Л. 63

Шмидт А. Ф. 119

Щ

Щербакова В. С. 90

Ю

Юркштович Т. Л. 109, 111

Юсупова У. Ю. 115

Я

Ярош Е. В. 119

Е

Erdenechimeg D. 67, 69

М

Maralmaa B. 67, 69

У

Uugangerel E. 69

Uyanga B. 69

Спонсор конференции:



ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ЗАВОД

ФАРМАСИНТЕЗ

ОАО «Фармасинтез» – одна из крупнейших фармацевтических компаний России, специализирующаяся на разработке и производстве противотуберкулезных, противоопухолевых и антиретровирусных препаратов. Лидер по производству противотуберкулезных препаратов в России.

Фармасинтез ведет активную инвестиционную деятельность и стремится к созданию фармацевтического производства полного цикла.

Фармасинтез выполняет большой объем научно-исследовательских работ и клинических испытаний совместно с российскими и зарубежными научными организациями.

По инициативе администрации Иркутска компания «Фармасинтез» включена в национальный реестр «Ведущие научные организации России».

Компания «Фармасинтез» признана одним из лучших работодателей Иркутской области по итогам 2013 года, а также номинирована на статус «Лучший налогоплательщик года».