

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

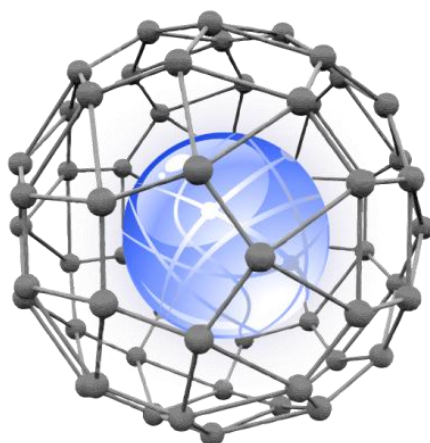
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Международной научной конференции

21 – 22 мая 2015 г.



Томск 2015

УДК 541.64:539.2;620.22
ББК Г 115.3+ЖЗ
П 501

П 501 Полифункциональные химические материалы и технологии: Материалы Международной научной конференции. 21–22 мая 2015 г. / под ред. Ю.Г. Слижова. – Томск: Издательский Дом ТГУ, 2015. – Том 2. – 298 с.

ISBN 978-5-94621-462-9

В сборнике представлены материалы Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии»

Для широкого круга специалистов, работающих в области химии, химического материаловедения, экологии, химической технологии и инновационных разработок в химии.

**УДК 541.64:539.2;620.22
ББК Г 115.3+ЖЗ**

Конференция проходит при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант РФФИ 15-03-20223)

Ответственность за содержание публикуемых материалов несут их авторы

ISBN 978-5-94621-462-9

© Томский государственный университет, 2015

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE RUSSIAN FEDERATION

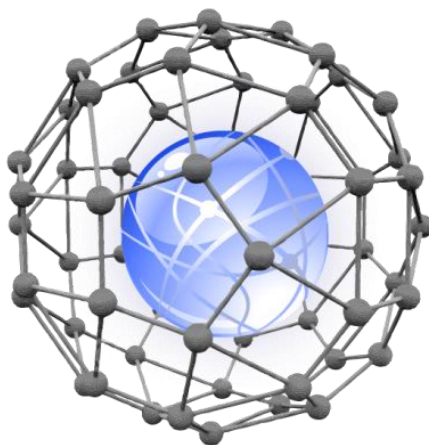
NATIONAL RESEARCH TOMSK STATE UNIVERSITY

CHEMISTRY DEPARTMENT

MULTIFUNCTIONAL CHEMICAL MATERIALS AND TECHNOLOGIES

Abstracts International scientific conference

May 21 – 22, 2015



Tomsk 2015

УДК 541.64:539.2;620.22
ББК Г 115.3+ЖЗ
П 501

П 501 Multifunctional chemical materials and technologies. Digest of articles.
Vol. 2. / Edited by Yu. G. Sliznov. Tomsk, 2015. 230 с.

ISBN 978-5-89702-184-0

The abstracts of the International Scientific Conference "Multifunctional chemical materials and technologies" are presented in the collection.

It will be useful for a wide range of professionals working in the field of chemistry, chemical materials science, ecology, chemical technology and innovation in chemistry.

УДК 541.64:539.2;620.22
ББК Г 115.3+ЖЗ

The conference is financially supported by the Russian Foundation for basic research
(RFBR Grant 15-03-20223)

Responsibility for the content of published materials are their authors

ISBN 978-5-89702-184-0 © Tomsk State University, 2015

СЕКЦИЯ 2
SECTIONS 2

**ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ, ИЗУЧЕНИЯ СВОЙСТВ
ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ**

**ACHIEVEMENTS IN THE FIELD OF PRODUCING, STUDYING THE
PROPERTIES OF ORGANIC AND INORGANIC SUBSTANCES AND
MATERIALS**

УДК 546(56.682.22+72.682.22)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ ОБРАЗОВАЮЩЕГОСЯ В СИСТЕМЕ $\text{CuInS}_2 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$

Абдуллаева Шахри Сейфалы кызы, мл. науч. сотр., Институт Катализа и Неорганической химии им. академика М. Нагиева НАНА, лаборатория «Халькогениды переходных элементов», Az 1143, Азербайджан, г. Баку, пр., Г. Джавида 113, E-mail: shahri191@rambler.ru

Бахтиярлы Ихтияр Бахрам оглы, д-р хим. наук, профессор, руководитель лаборатории «Халькогениды переходных элементов», Институт Катализа и Неорганической химии им. академика М. Нагиева НАНА, Az 1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида 113, E-mail: ibbakhtiyarli@mail.ru

Гасымов Вагиф Акпер оглы, канд. хим. наук, вед. науч. сотр., руководитель группы «Структурная химия, рентгенографический и термический анализ», Институт Катализа и Неорганической химии имени академика М. Нагиева НАНА. Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида 113, Az 1143, E-mail: v-gasymov@rambler.ru

Мамедов Фаик Мамедага оглы, канд. хим. наук, вед. науч. сотр., Институт Катализа и Неорганической химии имени академик М. Нагиева НАНА, лаборатория «Халькогениды переходных элементов» Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида 113, Az 1143, E-mail: faikmamadov@mail.ru

В последние годы значительное внимание уделяется изучению CuInS_2 и разбавленных магнитных полупроводников типа $\text{M}^{\text{I}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$. Соединение CuInS_2 является перспективным материалом для разработки на их основе приемников излучения для видимой, ближней -ИК и рентгеновской областей спектра, а также для солнечных элементов с высоким КПД. Также соединения класса $\text{M}^{\text{I}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$, перспективны для создания на их основе широкополосных фотопреобразователей естественного излучения лазеров, модуляторов света и других функциональных устройств [1–4].

Цель этой работы – построение фазовых диаграмм $\text{CuInS}_2 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$, определение характера химического взаимодействия границы областей твердых растворов на основе исходных компонентов.

Методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости, плотности сплавов построена фазовая диаграмма системы $\text{CuInS}_2 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$. Показано образование соединения состава $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$, плавящегося конгруэнтно и кристаллизующегося в ромбической сингонии с параметром решетки $a = 11,236$, $b = 11,457$, $c = 4,015$ Å; $V = 516,854$ Å³. Установлено образование твердых растворов на основе обоих исходных компонентов халькопиритной и шпинельной структуры соответственно.

Ключевые слова: диаграмма состояния, физико-химические свойства, ромбическая сингония, параметры решетки, термодинамический анализ.

PHYSICAL–CHEMICAL PROPERTIES OF COMPOUND $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ FORMED IN SYSTEM $\text{CuInS}_2 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$

Shahri S. Abdullayeva, Junior Research scientist of the of the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M. Nagiyev of NAS of Azerbaijan, laboratory “Chalcogenides of transition elements”, 113, H. Javid Avenue, Baku, AZ 1143, Azerbaijan, E-mail: shahri191@rambler.ru

Ikhtiyar B. Bakhtiyarly, D.Sc., Professor, Head of the laboratory “Halcogenides of transition elements” of the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M. Nagiyev of NAS of Azerbaijan, 113, H. Javid Avenue, Baku, AZ 1143, Azerbaijan, E-mail: ibbakhtiyarli@mail.ru

Vagif A. Gasimov, Ph.D., Leading Research scientist of the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M. Nagiyev of NAS of Azerbaijan, team leader “Structural chemistry, X-ray and thermal analysis”, 113, H. Javid Avenue, Baku, AZ 1143, Azerbaijan, E-mail: v-gasymov@rambler.ru

Faig M. Mammadov, Ph.D., Leading Research scientist of the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M. Nagiyev of NAS of Azerbaijan, of the laboratory “Chalcogenides of transition elements”, 113, H. Javid Avenue, Baku, AZ 1143, Azerbaijan, E-mail: faikmammadov@mail.ru

Recently much attention has been paid to the study of CuInS_2 and $\text{M}^{\text{I}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ type dilute magnetic semi-conductors. CuInS_2 compound is a perspective material to develop radiation detectors for visible, near – IR and X-ray spectrum, as well as for solar elements with high efficiency. Compounds of $\text{M}^{\text{I}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ class are perspective for creation of wide-band photo-converters of natural emission lasers, modulators of light and other functional devices [1–4].

The aim of work – construction of phase diagrams of $\text{CuInS}_2 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$, determination of character of chemical interaction of area boundary of solid solutions based on initial components.

Phase diagram of $\text{CuInS}_2\text{--FeIn}_2\text{S}_4$ system was constructed by methods of DTA, X-ray diffraction, MSA and measuring micro hardness and density of alloys. We have shown the formation of a compound of $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ which melts incongruently and crystallizes in rhombic syngony with lattice parameters $a = 11,236$, $b = 11,457$, $c = 4,015 \text{ \AA}$; $V = 516,854 \text{ \AA}^3$. Formation of solid wastes based on both initial components of chalcopyrite and spinel structure was established correspondingly.

Key words: diagram state, physical-chemical properties, rhombic syngony, lattice parameters, and thermodynamic analysis.

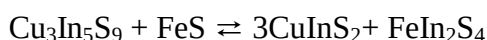
Аналогично литературным данным в наших экспериментах в качестве исходных компонентов были взяты CuInS_2 и FeIn_2S_4 синтезированные из элементов, кристаллизующихся в структурных типах халькопирита и шпинели [5, 6]. Синтез сплавов проводили прямым ампульным методом в однотемпературной вертикальной печи при температуре равной 1375 К в течение 6 ч. Охлаждение происходит медленно, при выключенной печи. Сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу при 1075 К в течение 540 ч. Достижение равновесного состояния контролировали МСА и РФА.

Полученные сплавы при комнатной температуре устойчивы к воздуху, воде, органическим растворителям. Частично разлагаются в минеральных кислотах, щелочах с выделением сероводорода.

ДТА проводили на приборе марки «Jupiter» STA 449F3 (Netzsch, Германия), РФА образцов системы осуществляли на автоматическом дифрактометре «D2 Phaser» (Bruker, Германия).

Термодинамический анализ реакции обмена в рассматриваемой квазитройной системе позволяет надежно предсказать характер химического взаимодействия происходящего в них [7]. Следовательно, в квазибинарном разреза образуется та пара, у которой сумма свободных энергий образования меньше другой пары. В тройной системе

$\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{FeS}$ возможна реакция обмена:



На основе достоверных справочных данных [8–10] в исследуемом температурном интервале вычислена свободная энергия обмена:

$$(\Delta G_{\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9} + \Delta G_{\text{FeS}}) - (3\Delta G_{\text{CuInS}_2} + \Delta G_{\text{FeIn}_2\text{S}_4}) = -24 \text{ кДж/моль}$$

Отрицательное значение свободной энергии Гиббса, показывает что, реакция обмена направлена в правую сторону и квазибинарными является разрез $\text{CuInS}_2 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$. Полученные экспериментальные данные подтвердили квазибинарность $\text{CuInS}_2 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$.

По совокупности данных физико-химического анализа построена фазовая диаграмма системы $\text{CuInS}_2 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$. Разрез является квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{FeS}$. При соотношении исходных компонентов 1:1, образуется четверное конгруэнтно плавящееся соединение $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ при температуре 1365 К.

Рентгенографическое исследование показало, что соединение $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 11,236$, $b = 11,457$, $c = 4,015 \text{ \AA}$ $V_{\text{яч.}} = 516,854 \text{ \AA}^3$. Как известно, на основе кристалло-химических исследований, установлено, что объем приходящий на долю сульфида в тройных соединениях с участием элементов III группы периодической системы составляет $\sim 39 \text{ \AA}^3$ [11]. Учитывая данное обстоятельство вычислено, что число молекул в элементарной ячейке $Z = 2$.

Приблизительность параметров элементарной ячейки соединения $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ с параметрами минерала крупкаита ($\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$) позволяет предположить, что данное соединение может кристаллизоваться в структурном типе крупкаита.

Методом МСА установлено, что растворимость ($\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$) при 300 К на основе CuInS_2 составляет 12 мол. %, а вблизи FeIn_2S_4 доходит до 3 мол. % изоструктурного исходному компоненту. С ростом температуры растворимость увеличивается.

Таким образом, построена фазовая диаграмма системы $\text{CuInS}_2\text{--FeIn}_2\text{S}_4$. Установлено, что система является квазибинарной. При соотношении исходных компонентов 1:1 образуется конгруэнтно плавящееся соединение $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$.

Литература

1. Боднар И.В., Полубок В.А., Рудь В.Ю. и др. // ФТП. 2004. Т.38, №2. С.168–171.
2. Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Боднар И.В. и др. // ФТП. 2009. Т.43, №3. С.391–395.
3. Ohno Y., Young D.K., Beschoten B. et al. // Nature. 1999. Vol. 402. P.790.
4. Gonzales J., Alberto Torres J., Sancher Peres G. Photoconductivity spectrum of p-type CuInS_2 single crystals. // Phys. status solidi. 1982. A69, №1. P.k37–k41.
5. Abrahams S.C., Bernstein J.L. // J. Chem. Physics. 1973. Vol.59. P.5415–5420.
6. Kanomata T., Ido H., Kaniko T. // J. Phys. Soc. Japn. 1973. 34. P.554.
7. Анасов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976.
8. Свойства неорганических соединений. Справочник. Ефимов А.И. и др. Ленинград: Химия, 1983. 392 с.
9. Мамедов А.Н., Багиров З.Б., Гулиева С.А. Термодинамика систем немолекулярных соединений. Баку: Наука, 2006. 213 с.
10. Карапетянец М.Х., Карапетянец М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.
11. Гусейнов Г.Г., Гасымов В.А., Мамедов Х.С. Кристаллохимии сложных сульфидов РЗЭ / Препринт №25 ИФАН, 1980. 18 с.

References

1. Bodnar' I.V., Polubok V.A., Rud' V.Yu. i dr. // FTP. 2004. T.38. No2. S. 168–171.
2. Rud' V.Yu., Rud' Yu.V., Bodnar' I.V. i dr. // FTP. 2009. T.43. No3. C. 391–395.
3. Ohno Y., Young D.K., Beschoten B. et al. // Nature. 1999. Vol. 402. P. 790.
4. Gonzales.J., Alberto Torres J., Sancher Peres G. Photoconductivity spectrum of p–type CuInS_2 single crystals. // Phys. status solidi. 1982. A69. No1. P. k37–k41.
5. Abrahams S.C., Bernstein J.L. // J. Chem. Physics. 1973. Vol.59. P.5415–5420.
6. Kanomata T., Ido H., Kaniko T. // J. Phys. Soc. Japn. 1973. 34. P.554.
7. Anasov V.Ya., Ozerova M.I., Fialkov Yu.Ya. Osnovy fiziko-himicheskogo analiza. M.: Nauka, 1976.
8. Svoystva neorganicheskikh soedinenij. Spravochnik. Efimov A.I. i dr. Leningrad: Himiya, 1983. 392 s.
9. Mamedov A.N., Bagirov Z.B., Gulieva S.A. Termodinamika sistem nemolekulyarnyh soedinenij. Baku: Nauka, 2006. 213 s.
10. Karapetyanec M.H., Karapetyanec M.L. Osnovnye termodinamicheskie konstanty neorganicheskikh i organicheskikh veshchestv. M.: Himiya, 1968.
11. Gusejnov G.G., Gasymov V.A., Mamedov H.S. Kristallohimii slozhnyh sul'fidov RZ'E / Preprint No25 IFAN, 1980. 18 s.

УДК 535.37:539.19:541.14

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Аксенова Юлия Викторовна, аспирант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: aksenova.iuliia@gmail.com

Кузнецова Римма Тимофеевна, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru

На сегодняшний день изучение дипиррометенов различного строения является одним из успешно развивающихся направлений современной химии. Повышенный интерес к данному классу соединений связан с широким распространением дипиррометенов во многих отраслях науки, техники и медицины. Наиболее перспективными представителями данного семейства являются борфторидные комплексы дипиррометенов

(BODIPY). В зависимости от структуры лиганда и растворителя они обладают оптимальными для флуорофоров характеристиками (высокий квантовый выход флуоресценции, хорошая стабильность при облучении). Данный факт позволяет говорить о перспективном применении данных люминофоров в качестве эффективных лазерных красителей. Кроме того, на основе дипиррометенов возможно создания ограничителей лазерного излучения – лимитеров, флуоресцентных зондов, маркеров, сенсоров. Для успешного применения дипиррометеновых комплексов и создания различных оптических устройств на их основе необходимо систематическое исследование фотохимических и фотофизических свойств и установление их взаимосвязи от особенностей строения комплексов. В связи с этим цель работы заключается в изучении спектрально-люминесцентных, генерационных, сенсорных свойств борфторидных комплексов дипиррометенов, оптимальное сочетание которых и укажет направление наиболее эффективного применения данных красителей. Спектрально-люминесцентные свойства изучены методами электронной и люминесцентной спектроскопией, генерационные и фотохимические характеристики получены с использованием лазерных источников возбуждения. В результате изучения фотофизических и фотохимических свойств ряда комплексов дипиррометенов установлено, что введение различных заместителей в структуру красителя существенно влияет фотонику BODIPY. Полученные результаты генерационных и фотохимических свойств указывают на возможность получения вынужденного излучения с высоким КПД, что указывает на возможность создания активных лазерных сред на основе представленных комплексов. Изученные характеристики долгоживущего излучения галоген-замещенных BODIPY в различных условиях позволяют рекомендовать данные комплексы в качестве основы для создания сенсоров на кислород.

Ключевые слова: борфторидные комплексы дипиррометенов, BODIPY, фотоника, лазерные среды, сенсор на кислород.

PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF DIPYRRROMETHENE BORON FLUORINATED COMPLEXES IN DIFFERENT MEDIUMS

Iuliia V. Aksenova, postgraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: aksenova.iuliia@gmail.com

Rimma T. Kuznetsova, D.Sc., Professor of Department of Physical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru

To date, the study of complexes of dipyrromethene with different structure is one of the most successful developing areas of modern chemistry. The increased interest to this class of compounds is associated with widespread complexes of dipyrromethene in many branches of science, technology and medicine. The most perspective members of this family are boron fluorinated complexes of dipyrromethene (BODIPY). Depending on the structure of the ligand and a solvent, they have optimal characteristics for the fluorophores (high fluorescence quantum yield, a good photostability). This fact allows speaking about promising application of these phosphors as effective laser dyes. Furthermore, dipyrromethene can be used as a base for creation of the laser radiation limiters, fluorescent probes, markers, sensors. To successfully apply dipyrromethene complexes and creation of various optical devices based on them must be systematic study of photochemical and photophysical properties and the establishment of their relationship from the structural features of the complexes. Therefore, the purpose of the work is to study the spectral-luminescent, lasing, sensory properties of boron fluorinated complexes of dipyrromethene, the optimal combination of which will indicate the direction of the most effective use of these dyes. Spectral-luminescent properties were studied by electron and fluorescent spectroscopy and photochemical characteristics of lasing obtained using laser excitation sources. In the study of photophysical and photochemical properties of a number of complexes of dipyrromethene found that the introduction of various substituents in the dye structure significantly affects on photonics of BODIPY. The results obtained lasing and photochemical properties point to the possibility of creation stimulated emission with high efficiency. This means that it is possible to create an active medium on the basis of complexes of dipyrromethene. Investigation the characteristics of long-lived radiation of halogen-substituted BODIPY in various conditions allow us to recommend these complexes as a basis to create sensors for oxygen.

Key words: boron dipyrromethene, BODIPY, photonics, laser medium, oxygen sensors.

Борфторидные комплексы дипирролилметенов (BODIPY) являются на сегодняшний день эффективными флуорофорами. Обладая интенсивной флуоресценцией в видимой области и хорошей фотостойкостью данные люминофоры успешно зарекомендовали себя в качестве активных сред жидкостных и твердотельных перестраиваемых лазеров. Активно исследуются возможности их применение в биологических исследованиях в качестве флуоресцентных сенсоров и меток [1].

Объектами исследования в данной работе являются новые борфторидные комплексы дипиррометенов (рис.1), синтезированные в Институте химии растворов РАН по методикам, подробно описанным в [2] с соблюдением контроля чистоты соединений методами тонкослойной хроматографии, ПМР и ИК спектроскопии. В качестве растворителей использовались этанол (96 %), циклогексан марки ХЧ. Для изучения сенсорных свойств были приготовлены твердотельные полимерные матрицы на основе метилцеллюлозы.

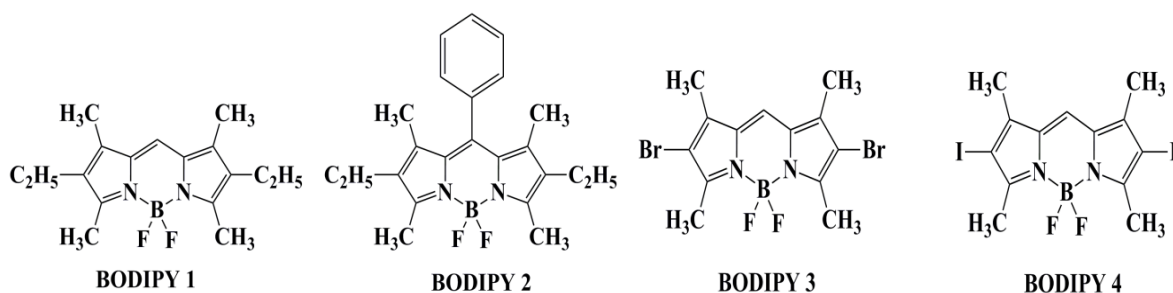


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения BODIPY

Спектрально-люминесцентные характеристики измерены на спектрометре CM2203 (SOLAR, Беларусь). Эффективность генерации и характеристики фотостабильности изучены при возбуждении растворов красителей излучением второй гармоникой Nd:YAG-лазера ($\lambda_{\text{ген}} = 532$ нм). Энергия возбуждения и генерации измерялись в каждом импульсе оптическими измерителями OPHIR NOVA II (Израиль) и GENTEC E DUO (Канада).

Согласно экспериментальным данным, алкилзамещенные борфторидные комплексы дипирролилметенов характеризуются высокоинтенсивными максимумами поглощения в области 522–528 нм, отвечающими электронному переходу $S_0 \rightarrow S_1$, и излучения $S_1 \rightarrow S_0$ в области 538–542 нм. Введение атомов галогенов в структуру комплекса приводит к незначительному батохромному сдвигу максимумов поглощения и флуоресценции комплексов. При возбуждении в область 470–480 нм соединения BODIPY 1 и 2 демонстрируют хорошие излучательные способности ($\gamma_{\text{фл}} = 0,8$).

Для всех соединений существует область оптимальных интенсивностей возбуждения, для которых были изучены генерационные характеристики. Алкилзамещенные красители генерируют в области 550–560 нм и превосходят по эффективности коммерческие красители для этой области [3]. Так, BODIPY 1 достигает эффективности 74% при мощности накачки 25 МВт/см^2 .

В качестве заместителей в структуре BODIPY 3 и 4 присутствуют «тяжелые» атомы брома и йода, что значительно снижает квантовый выход флуоресценции в результате увеличения интерконверсии и подтверждается наличием фосфоресценции в замороженных растворах ($\lambda_{\text{фосф}} = 790\text{--}795$) [4]. Изучена зависимость интенсивности фосфоресценции данных комплексов BODIPY, внедрённых в твердотельные матрицы на основе метилцеллюлозы, от содержания кислорода в газовой камере при 298 К. Определена чувствительность полученных материалов, определяемая как отношение интенсивности люминесценции в отсутствие аналита к интенсивности при концентрации аналита 100 %. Полученные зависимости Штерна-Фольмера линейны практически во всём диапазоне концентраций тушителя, что позволит определять концентрации кислорода вплоть до 100%.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант 14-03-90011_Бел-а) и гранта Президента РФ НШ-13005.2014.2.

Список литературы

1. Loudget A. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties / A. Loudget, K. Burgess // Chemical Reviews. 2007. Vol. 107. P. 4891–4932.
2. Berezin M.B. Synthesis and properties of (1,2,3,7,9-pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl)- (1,2,3,7,8-pentamethyldipyrrolylmethen-9-yl)methane and bis(1,2,3,7,9- P pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl)trifluoromethylmethane dihydrobromides / M. B. Berezin, E. V. Antina, A. I. Vyugin, A.S. Semeikin, S. L. Yutanova // Russian Journal of General Chemistry. 2012. Vol. 82. P. 1287–1292.
3. Kuznetsova R.T. Spectral, luminescent, photochemical and laser properties of a series of boron fluoride complexes of dipyrrolylmethenes in solutions / R.T. Kuznetsova, Yu.V. Aksenova, E.N. Telminov, L.G. Samsonova, G.V. Maier // Optics and Spectroscopy. 2012. Vol. 112. P. 746–754.
4. Ermolina E.G. Novel quenchometric oxygen sensing material based on diiodine-substituted boron dipyrromethene dye / E.G. Ermolina, R.T. Kuznetsova, Yu.V. Aksenova, R.M. Gadirov, T.N. Kopylova, E.V. Antina, M.B. Berezin, A.S. Semeikin // Sensors and Actuators B. 2014. Vol. 197. P. 206–210.

УДК 639.3(571.14)

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ

Акулова Евгения Владимировна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: sunicorn@sibmail.com

Мишенина Людмила Николаевна, канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: lnm@chem.tsu.ru

Селюнина Лилия Александровна, канд. хим. наук, старший преподаватель кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: SeluninaL@sibmail.com

Актуальность работы обусловлена необходимостью поиска новых экономически выгодных методов получения алюмината стронция.

Цель работы: заключалась в получении алюмината стронция золь-гель методом с использованием в качестве полимеризующего агента ЭДТА, лимонной, винной и яблочной кислот, и определении наиболее оптимальных условий, позволяющих получать однофазный продукт.

Методы исследования: термический анализ (прибор для термического анализа NETZCH STA 449C); рентгенофазовый анализ (дифрактометр Rigaku MiniFlex: CuK α -излучение).

Результаты: исследованы процессы фазообразования при синтезе алюмината стронция, полученного по золь-гель технологии, показано, что формирование моноклинного алюмината стронция происходит при температуре выше 900 °C, через стадии образования алюминатов стронция различного состава.

Ключевые слова: алюминат стронция, ЭДТА, лимонная кислота, винная кислота, яблочная кислота, метод комплексонатной гомогенизации, золь-гель технология

SOL-GEL SYNTHESIS OF STRONTIUM ALUMINATE

Evgeniya V. Akulova, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: sunicorn@sibmail.com

Lyudmila N. Mishenina, Ph.D., Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: lnm@chem.tsu.ru

Liliya A. Selyunina, Ph.D., Assistant of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: SeluninaL@sibmail.com

Relevance of the work is caused by the need to develop new cost-effective methods for producing strontium aluminate. The main aim of the study was to obtain strontium aluminate by zol-gel method using EDTA, citric acid, tartaric acid, malic acid as a polymerizing agent and to identify the optimal conditions for a homogeneous product.

The methods used in the study: thermal analyses were run on a NETZCH STA 449C instrument. Powder X-ray diffraction was carried out using a Rigaku MiniFlex diffractometer with CuK α radiation.

The results: the authors have investigated the synthesis of strontium aluminate prepared by the sol-gel technology using the homogenization of chelating agent method.

Key words: strontium aluminate, EDTA, citric acid, tartaric acid, malic acid, homogenization of chelating agent method, sol-gel technology

Алюминат стронция используется в качестве матрицы, активация которой ионами редкоземельных элементов позволяет получить эффективный люминофор, обладающий интенсивной люминесценцией при ультрафиолетовом возбуждении и длительным временем послесвечения. Область практического применения таких материалов обширна: энергоэкономичные люминесцентные лампы, светящиеся краски, панели плазменных дисплеев и т. д. [1–3].

В последнее время наибольшее распространение для получения данных соединений получила золь-гель технология, основанная на реакции полимеризации, приводящей к образованию геля с гомогенно-распределенными атомами металлов, при термической обработке которого формируется целевой продукт.

Для получения алюмината стронция использовали растворы нитрата стронция, нонагидрата нитрата алюминия и полимеризующего агента. В качестве полимеризующего агента были выбраны ЭДТА, лимонная, винная и яблочная кислоты.

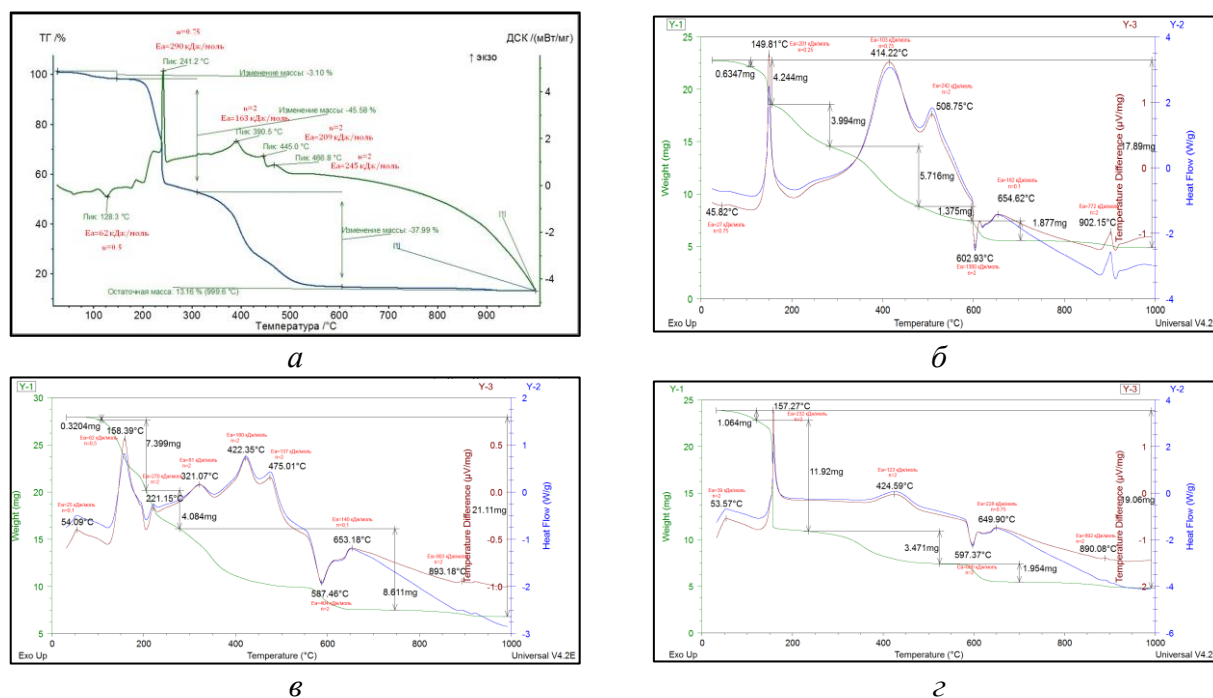


Рис. 1. Термограмма прекурсоров, полученных с применением в качестве полимеризующего агента: а – ЭДТА; б – лимонной кислоты; в – винной кислоты; г – яблочной кислоты

Реагенты были взяты в стехиометрическом соотношении. На первой стадии синтеза получали раствор комплексных солей алюминия и стронция. Далее раствор упаривали до вязкой стеклообразной массы и высушили на водяной бане при 100 °С. Полученный прекурсор подвергли термообработке в муфельной печи в течение 3 часов при температурах от 300 °С до 1250 °С, с целью разложения полимерных комплексов с последующим формированием алюмината стронция.

Фазообразование изучали с использованием термического анализа, полученных ксерогелей. В процессе образования алюмината стронция наблюдается разложение образцов (рис. 1). Их масса уменьшается в среднем на 80 % в интервале температур от 25 до 700 °С, процесс протекает в несколько стадий, что видно из данных ТГ и ДСК кривых. По данным термограммы можно судить о наличии эндоэффекта при малых температурах соответствующему удалению воды, и серии экзоэффектов, свидетельствующих об окислении и разложении органической компоненты. Образование продукта наблюдается после 700 °С.

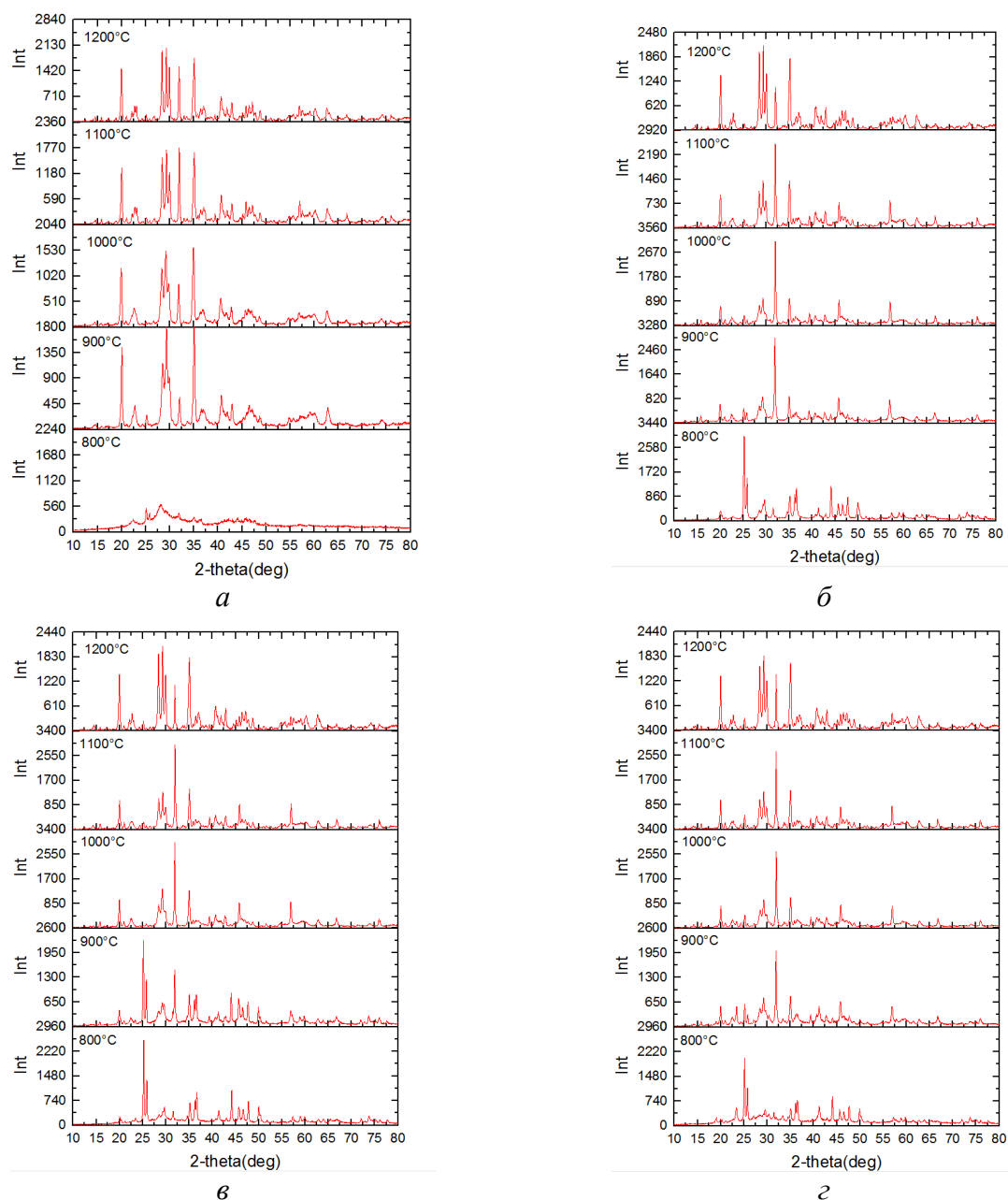


Рис. 2. Рентгенограммы прокаленных прекурсоров, полученных с применением в качестве полимеризующего агента: а – ЭДТА; б – лимонной кислоты; в – винной кислоты; г – яблочной кислоты

Согласно рентгенофазовому анализу (рис. 2) образец с ЭДТА, прокаленный при температуре 800 °С, является рентгеноаморфным. В образцах прокаленных при температурах 900–1200 °С помимо основной фазы моноалюмината стронция, присутствуют посторонние фазы: Al_2O_3 (в образце при 900 °С), $\text{Sr}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ (в образце при 1100 °С), и $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, содержание которых уменьшается до 4 % с ростом температуры. С высоким содержанием конечного продукта, моноалюминат стронция образуется уже при 900 °С. Аналогично на рентгенограммах образцов, полученных с использованием лимонной, винной и яблочной кислот, помимо основной фазы SrAl_2O_4 присутствуют посторонние: SrCO_3 (в образцах при 800 °С и 900 °С), и $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, содержание которых также уменьшается с ростом температуры. В достаточной степени моноалюминат стронция начинает формироваться только с 1100 °С. Все конечные продукты синтеза представлены моноклинной модификацией алюмината стронция с параметрами элементарной ячейки: $a = 0,84$ нм, $b = 0,88$ нм, $c = 0,51$ нм, $\beta = 93,41^\circ$.

Таким образом, с использованием золь-гель технологии получен моноклинный алюминат стронция. В качестве полимеризующего агента была выбрана ЭДТА, позволяющая при более низких температурах получать SrAl_2O_4 . Содержание основной фазы в продукте синтеза составило 96%.

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ госрегистрации 114051370021) Минобрнауки РФ по проекту № 1432.

Список литературы

1. Karabulut Y. Luminescence of dysprosium doped strontium aluminate phosphors by codoping with manganese ion / Y. Karabulut, A. Canimoglu, Z. Kotan, O. Akyuz, E. Ekdal // Journal of Alloys and Compounds. 2014. Vol. 583. P. 91–95.
2. Misevicius M. Sol-gel synthesis and investigation of un-doped and Ce-doped strontium aluminates / M. Misevicius, O. Scit, I. Grigoraviciute-Puroniene, G. Degutis, I. Bogdanoviciene, A. Kareiva // Ceramics International. 2012. Vol. 38. P. 5915–5924.
3. Yanhong Yan Morphology and spectral characteristics of a luminous fiber containing a rare earth strontium aluminate / Yanhong Yan, Mingqiao Ge, Yonggui Li, DNT Kumar // Textile Research Journal. 2012. Vol. 82, Is. 17. P. 1819–1826.

УДК 547.853.5',68.07;543.51'422.25

СИНТЕЗ ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ И СЕМИКАРБАЗОНОВ 3,6-ДИАЗАГОМОАДАМАНТАНА

Рахман Тама Хайваль Аласади, аспирант, Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, естественнонаучный факультет, 119571, Россия, г. Москва, просп. Вернадского, 86, E-mail: orgrahman00@yahoo.com

Ибрагим Мохаммед Хасан Сенан, канд. хим. наук, Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, естественнонаучный факультет 119571, Россия, г. Москва, просп. Вернадского, 86, E-mail: abramko77@yahoo.com

Прошин Алексей Николаевич, канд. хим. наук, заведующий Лабораторией специального органического синтеза ИФАВ РАН, Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, 142432, г. Черноголовка, Северный проспект, 1, E-mail: proshin@ipac.ac.ru

Серова Татьяна Михайловна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, Лаборатория специального органического синтеза, 142432, г. Черноголовка, Северный проспект, 1, E-mail: tatiana_tms@mail.ru

Кузнецов Анатолий Иванович, д-р хим. наук, профессор кафедры органической химии, Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, естественнонаучный факультет, 119571, Россия, г. Москва, просп. Вернадского, 86, E-mail: tetraza@mail.ru

В последние годы наблюдается интенсивное развитие химии тиосемикарбазонов и семикарбазонов, которые проявляют разнообразную биологическую активность. В связи с этим мы синтезировали оригинальные *N'*-замещенные тиосемикарбазоны, *N'*-замещенные семикарбазоны и незамещенные семикарбазоны 3,6-диазагомоадамантиана с целью изучения их биологической активности.

Ключевые слова: 1,3,6,8-тетраазатрицикло [4.4.1.1^{3,8}]додекан, тетраметилендиэтилететрамин, 3,6-диазагомоадамантиан-9-он, гидразоны 3,6-диазагомоадамантиан-9-она, *N'*-замещенные тиосемикарбазоны 3,6-диазагомоадамантиана, *N'*-замещенные семикарбазоны 3,6-диазагомоадамантиана, незамещенные семикарбазоны 3,6-диазагомоадамантиана.

SYNTHESIS OF THIOSEMICARBAZONE AND SEMICARBAZONE DERIVATIVES OF 3,6-DIAZAHOMOADAMANTANE

Rahman Tama Haiwal Alasadi, postgraduate student, M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, 86, Vernadskogo Avenue, Moscow, 119571, Russia,
E-mail: orgrahman00@yahoo.com

Ebrahim Mohammed Hasan Senan, Ph.D., M. V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, 86, Vernadskogo Avenue, Moscow, 119571, Russia, E-mail: abramko77@yahoo.com

Alexey N. Proshin, Ph.D., Head of the Laboratory of Special Organic Synthesis, Institute of Physiologically Active Compounds, Russian Academy of Sciences, 1, Severnyi Avenue, Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia, E-mail: proshin@ipac.ac.ru

Tatiana M. Serova, Ph.D., Senior Research Scientist, Institute of Physiologically Active Compounds, Russian Academy of Sciences, 1, Severnyi Avenue, Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia,
E-mail: tatiana_tms@mail.ru

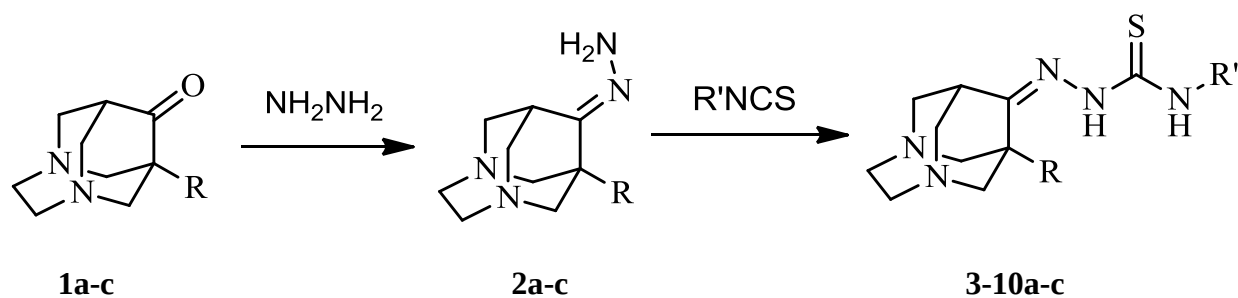
Anatoly Iv. Kuznetsov, D.Sc., Professor of Department of Organic Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, 86, Vernadskogo Avenue, 119571, Moscow, Russia,
E-mail: tetraza@mail.ru

In recent years, there has been an intensive development of the chemistry of thiosemicarbazones and semicarbazones which exhibit various biological activities. In this connection we have synthesized for the first time *N'*-substituted thiosemicarbazones, *N'*-substituted semicarbazones, and unsubstituted semicarbazones of 3,6-diazahomoadamantanes to study their biological activity.

Key words: 1,3,6,8-tetraazatricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecane, tetramethylenediethylenetetramine, 3,6-diazahomoadamantan-9-one, hydrazone 3,6-diazahomoadamantan-9-ones, *N'*-substitute thiosemicarbazone 3,6-diazahomoadamantane, *N'*-substitute semicarbazone 3,6-diazahomoadamantane, unsubstitute semicarbazone 3,6-diazahomoadamantane.

Currently, the chemistry of thiosemicarbazones and semicarbazones is being studied very intensively. Thiosemicarbazones and semicarbazones have been attracted a lot of interest, owing to their chemical properties and a wide spectrum of biological activity. It is known that compounds containing thiosemicarbazone- and semicarbazone-fragments, exhibit antibacterial, antiviral, antimycotic, anti-tuberculosis and other types of biological activity [1–5]. This suggests that further extensive investigations devoted to the search of biologically active compounds in an array of thiosemicarbazones and semicarbazones of 3,6-diazahomoadamantanes are very promising. In this work, we present results on the synthesis and biological activities of *N'*-substituted thiosemicarbazones, *N'*-substituted semicarbazones, and unsubstituted semicarbazones of 3,6-diazahomoadamantanes.

The elaborated condensation of ketones with 1,3,6,8-tetraazatricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecane (tetramethylenediethylenetetramine) enables one to obtain derivatives of 3,6-diazahomoadamantan-9-ones (1a-c) with one or two substituents in the nodal positions [6].



$\text{R} = 4\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ (**1a**, **2a**), Ph (**1b**, **2b**), CH_3 (**1c**, **2c**)

$\text{X} = \text{S}$:

$\text{R} = 4\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$,

$\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (**3a**), $(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ (**4a**), $(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$ (**5a**), Ph (**6a**);

$\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{Ph}$ (**7b**); $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{Ph}$ (**8c**)

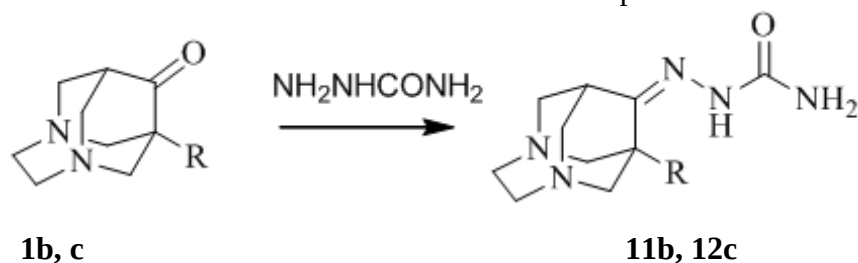
$\text{X} = \text{O}$:

$\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{Ph}$ (**9b**); $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{Ph}$ (**10c**)

For the synthesis of N' -substituted thiosemicarbazones and N' -substituted semicarbazones of 3,6-diazahomoadamantanes, the hydrazones (2a-c) were used as initial compounds, which were obtained by heating of the corresponding 3,6-diazahomoadamantane-9-ones (1a-c) in hydrazine hydrate [7].

Interaction of equimolar amounts of different isothiocyanates and isocyanates with hydrazones (2a-c) leads to the formation of corresponding N' -substituted thiosemicarbazones (3-8a-c) and N' -substituted semicarbazones of 3,6-diazahomoadamantanes (9b,10c). The yield of substances (3-10) is from 72% to 92%.

For the synthesis of semicarbazones of 3,6-diazahomoadamantane (11b,12c), we used a standard method based on the interaction of 3,6-diazahomoadamantane-9-ones with semicarbazide. The reaction was carried out in water-alcoholic medium at a temperature of 30-40 °C.



$\text{R} = \text{Ph}$ (**1b**, **11b**), $\text{R} = \text{CH}_3$ (**1c**, **12c**)

The structure of compounds (3-12) was confirmed by the spectral data. In the IR spectra, the absorption bands of the stretching vibrations of the corresponding functional groups were observed.

The ^1H NMR spectra contain the group of signals characteristic of the diazahomoadamantane framework consisting of two AB systems of protons NCH_2C , the multiplet of the protons of the ethylene bridge $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, and the broadened singlet of proton located in the nodal position. The group of signals associated with substituents were also observed.

We have recorded the mass-spectra of obtained compounds, in which intensive molecular ion M^+ peaks are observed. The characteristic feature of the framework decomposition of compounds (3-12) is the formation of $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$ (m/z 58)- and $[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}]^+$ (m/z 72)-ions. The other directions of decomposition of the M^+ ions of these compounds result from the nature of the functional substituent in the position C (9) of the diazahomoadamantane framework. The bond breakage in the functional substituent gives rise to the existence of the intensive peaks of $[\text{M}-\text{NH}_3]^+$, $[\text{M}-\text{CONH}]^+$, and $[\text{M}-\text{NHCONH}_2]^+$ ions in the mass-spectra of the compounds (11, 12) and peaks of $[\text{M}-\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+$, $[\text{M}-\text{CONH}]^+$, and $[\text{M}-\text{NHCONHC}_6\text{H}_5]^+$ ions in the mass-spectra of the compounds

(9,10), respectively. The $[M-NHCONH_2]^+$ -ions decompose further with the detachment of $C_nH_{2n+1}N(n=1-3)$ -molecules. In the mass-spectra of compounds (11,12), peaks of $[C_6H_5NCO]^+$ (119)-ions and peaks of $[C_6H_5NH_2]^+$ (93)-ions are also observed.

In conclusion, we have synthesized for the first time *N'*-substituted thiosemicarbazones, *N'*-substituted semicarbazones, and unsubstituted semicarbazones of 3,6- diazahomoadamantanes which may exhibit biological activity.

Список литературы

1. Greenbaum D.C. Synthesis and Structure-Activity Relationships of Parasitocidal Thiosemicarbazone Cysteine Protease Inhibitors against Plasmodium falciparum, Trypanosoma brucei, and Trypanosoma cruzi / D. C. Greenbaum, Z. Mackey, E. Hansell, P. Doyle, J. Gut, C. R. Caffrey, J. Lehrman, Ph. J. Rosenthal, J. H. McKerrow, K. Chibale // J. Med. Chem. 2004. Vol. 47, Is. 12. P. 3212–3219.
2. Kulandaivelu U. Synthesis, Antimicrobial and Anticancer Activity of New Thiosemicarbazone Derivatives / U. Kulandaivelu, V. G. Padmini, K. Suneetha, B. Shireesha, J. V. Vidyasagar, T. R. Rao, K. N. Jayaveera, A. Basu, V. Jayaprakash // Arch. Pharm. Chem. Life Sci. 2011. Vol. 2. P. 84–90.
3. Liu M. Characterization of the anticancer effects of S115, a novel heteroaromatic thiosemicarbazone compound, *in vitro* and *in vivo* / M. Liu, L. Xiao, Y. Dong, Y. Liu, L. Cai, W. Xiong, Y. Yao, M. Yin, Q. Liu // Acta Pharmacologica Sinica. 2014. Vol. 35. P.1302–1310.
4. Jiang Zh. Neuroprotective Activity of 3-Aminopyridine-2-Carboxaldehyde Thiosemicarbazone (PAN-811), a Cancer Therapeutic Agent / Zh. Jiang, M. S. Lebowitz, H. A. Ghanbari // CNS Drug Reviews. 2006. Vol. 12, Is.1. P. 77–90.
5. Zhua T. H. Synthesis, characterization and biological evaluation of paeonol thiosemicarbazone analogues as mushroom tyrosinase inhibitors / T. H. Zhua, S.W. Cao, Y.Y. Yub // Intern. J. Biol. Macromol. 2013. Vol. 62. P. 589–595.
6. Kuznetsov A. I. Heteroadamantanes and their derivatives 11. Synthesis of 3,6-diazahomoadamantan-9-one and its derivatives with substituents in the angular positions / A.I. Kuznetsov, I. A. Vladimirova, E. B. Basargin., M. Kh. Ba, A. S. Moskovkin, M. Ya. Botnikov // Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.). 1990. Vol. 26. P. 572–578.
7. Kuznetsov A.I. Heteroadamantanes and their derivatives. 17. Wolf-Kishner reduction of 3,6-diazahomoadamantan-9-ones / A.I.Kuznetsov, I.A. Vladimirova, T.M. Serova, A.S. Moskovkin. // Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.). 1992. Vol. 28. P. 551–555.

УДК 546.05'763:541.49:547

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА(III) С НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Алимова Рима Рамильевна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,

E-mail: rimaalimova1993@gmail.com

Скорик Нина Алексеевна, канд. хим. наук, профессор кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: skoriknina@mail.ru

Актуальность работы обусловлена тем, что неорганические соединения хрома плохо усваиваются, поэтому возникает необходимость разработки методов синтеза солей хрома(III) с органическими лигандами, которые обладают биологической активностью и находят применение в медицине. При проведении реакций синтеза соединений хрома(III) актуально также изучение гидролиза иона и его инертности в реакциях замещения.

Цель работы: нахождение условий синтеза соединений хрома(III) с янтарной (H_2Suc), пиколиновой ($HPic$) кислотами, установление их состава, свойств (растворимости, термической устойчивости), а также изучение комплексообразования в растворах в указанных системах.

Методы исследования: рН-потенциометрия, спектро- и фотометрия, гравиметрия, термогравиметрия, ИК-спектроскопия.

Результаты: получены малорастворимые соли состава $Cr(Pic)_3 \cdot H_2O$ и $Cr_2Suc_3 \cdot H_2O$, определены их произведения растворимости. Методом изолярных серий установлен состав комплексного иона $[CrPic]^{2+}$, по данным растворимости пиколата хрома(III) рассчитана константа устойчивости этого иона. Основным

выводом работы является установление зависимости комплексообразования хрома(III) с органическими лигандами от температуры раствора, времени протекания реакции. При синтезе солей и изучении комплексообразования в растворе необходимо поддерживать значение pH около 3 во избежание гидролиза иона хрома(III).

Ключевые слова: хром(III), янтарная кислота, пиколиновая кислота, устойчивость, комплексообразование.

SYNTHESIS AND STUDYING OF COMPOUNDS OF CHROMIUM(III) WITH SOME ORGANIC LIGANDS

Rima R. Alimova, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: rimaalimova1993@gmail.com

Nina A. Skorik, Ph.D., Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: skorikninaa@mail.ru

Relevance of the work is that inorganic chromium compounds are poorly assimilated, and therefore there is a need to develop methods for the synthesis of salts of chromium(III) with organic ligands, which possess biological activity and find application in medicine. During the synthesis reactions of the chromium(III) compounds it is also important to study the hydrolysis of the ion and its inertness in reactions of substitution, of, especially considering all the features of chromium(III).

The main aim of the study: to find the conditions of synthesis of compounds of chromium(III) with a succinic (H_2Suc) and picolinic ($HPic$) acids, establishing their composition, properties (solubility, thermal stability), and the study of complex formation in solutions of these systems as well.

The methods used in the study are: pH-potentiometry, spectroscopy and photometry, gravimetry, thermogravimetry, IR spectroscopy.

The results: poorly soluble salts of $Cr(Pic)_3 \cdot H_2O$ and $Cr_2Suc_3 \cdot H_2O$ are obtained, and defined their solubility products. By using method of isomolar series structure of the complex ion $[CrPic]^{2+}$ have been established and according to the solubility of chromium(III) picolinate stability constant of this ion have been calculated. The main conclusion is that chromium(III) complexation with organic ligands depends on the solution temperature and reaction time dependence. In the course the salts synthesis and study of complexing in solutions it is necessary to maintain pH of about 3 to avoid of the chromium(III) ion hydrolysis.

Key words: chromium(III), succinic acid, picolinic acid, stability, complexation.

Считается, что недостаток хрома в организме человека приводит к возникновению диабета и сердечно-сосудистой недостаточности [1]. Основными из функций этого микроэлемента можно назвать его вспомогательное действие на создание необходимой формы гормона инсулина, который помогает глюкозе проникать в клетки, также – влияние на уровень холестерина и обменные процессы в целом. Дефицит хрома у людей и животных приводит к нарушению толерантности к глюкозе, гиперхолестеринемии и развитию бляшек аорты [2]. Эти данные являются определяющими актуальность исследований соединений хрома(III) с биологически активными лигандами.

Свойства солей хрома в значительной степени определяются ионным составом их растворов, который зависит не только от природы аниона, но и гидролитических свойств хрома(III). Идентификация равновесий комплексообразования в растворах соединений хрома(III) и выбор оптимальных условий формирования комплексных частиц вызывают серьезные затруднения, связанные с инертностью гексааквакомплекса хрома(III) [3]. Реакции замещения молекул воды в ионе $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ на другие органические и неорганические лиганды протекают с очень большими кинетическими затруднениями. Скорость таких реакций, а также состав новых комплексов зависит от концентрации реагентов, температуры, pH среды, катализаторов и других факторов. Реакционную способность комплексов хрома(III) можно повысить путем замены части координированных молекул воды во внутренней сфере на различные анионы [4].

Целью настоящей работы является установление условий синтеза и изучение свойств солей хрома(III) с органическими лигандами – янтарной ($C_4H_6O_4$) (H_2Suc) и пиколиновой ($C_6H_5NO_2$) ($HPic$) кислотами, а также изучение процессов комплексообразования в растворе.

Предварительно было определено время достижения равновесия в изучаемых системах, которое составляет ~ 15–30 мин при кипячении смеси или 2–2,5 ч – при стоянии ее на водяной бане. Изменение окраски раствора, смещение одного из максимумов поглощения в электронном спектре на 5 нм, увеличение оптической плотности при кипячении смеси указывает на то, что во внутренней сфере иона хрома происходит замещение молекул воды, нитрат-ионов на органический лиганд.

Малорастворимые сукцинат и пиколинат хрома(III) получены из водного раствора, содержащего нитрат хрома(III) и соответствующую кислоту в молярном соотношении 1 : 1.5 (рН в интервале 3–3.5). Проведен термический и термогравиметрический анализ синтезированных солей, которые являются кристаллогидратами (авторы патента US 5677461 не указывают на наличие кристаллизационной воды в соли); сняты ИК-спектры солей и лигандов; по данным растворимости при определенной ионной силе I рассчитаны произведения растворимости солей ПР (табл.).

Результаты определения растворимости пиколината и сукцината хрома(III)

Соединение	lgПР	I
$\text{Cr}_2\text{Suc}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$-31,48 \pm 0,27$	1
$\text{Cr}(\text{Pic})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$-24,45 \pm 0,11$	0,1

Методом изомолярных серий в системе $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ установлено образование комплекса состава 1 : 1 (рис. 1), для доминирующего комплексного иона $[\text{CrPic}]^{2+}$ определена константа устойчивости.

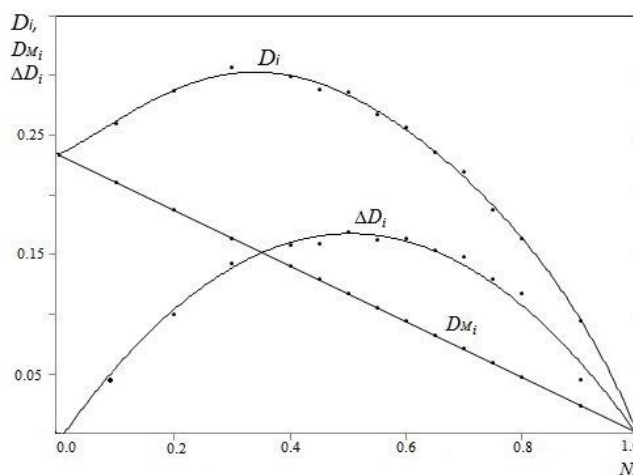


Рис. 1. Зависимость D_i , D_{M_i} и ΔD_i от мольной доли лиганда в изомолярных растворах системы $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 - \text{NaNO}_3$ ($C_{\text{Cr}}^0 = C_{\text{Pic}}^0 = 0.05$ моль/л, рН 2, $V_{\text{общ}} = 10$ мл, $I = 0.3$, $\lambda = 490$ нм)

Выводы

С помощью электронных спектров поглощения системы $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 - (\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)$ показано достижение равновесия в ней в течение 15–30 минут при кипячении и 2–2,5 ч – при нагревании на бане.

При найденных условиях достижения равновесия в системах хром(III) – органический лиганд получены кристаллогидраты сукцината и пиколината хрома(III), проведен их термический, термогравиметрический анализы; определены их произведения растворимости.

Методом изомолярных серий установлен состав комплексного иона $[\text{CrPic}]^{2+}$, определена его устойчивость.

Список литературы

1. Davis M.C., Royer A.C., Vincent J.B. // Inorg. Chem. 1997. Vol. 36, Is. 23. P. 5316–5320.

2. Anderson R. Chromium Metabolism and Its Role in Disease Processes in Man // *Physiol. Biochem.* 1986. Vol. 4. P. 31.
3. Корнев В.И., Микрюкова Г.А. Гомо- и гетеролигандные комплексы хрома(III) с комплексонами ряда карбоксиметиленаминов и гидроксикарбоновыми кислотами в водном растворе // *Вестник Удмуртского Университета.* 2006, № 8. 163, 164.
4. Березин Н. Б., Филиппова А. Г., Сагдеев К. А., Чевела В. В. Электрохимическое легирование цинковых покрытий хромом из электролитов на основе гетероядерных комплексов // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.* 2004. Т.5, № 1. С. 40.

References

1. Davis M.C., Royer A.C., Vincent J.B. // *Inorg. Chem.* 1997. Vol. 36, Is. 23. P. 5316–5320.
2. Anderson R. Chromium Metabolism and Its Role in Disease Processes in Man // *Physiol. Biochem.* 1986. Vol. 4. P. 31.
3. Kornev V.I., Mikryukova G.A. Gomo- i geteroligandnye komplekсы hroma(III) s kompleksonami ryadakarboksimetilenaminov i gidroksikarbonovymi kislotami v vodnom rastvore // *Vestnik Udmurtskogo Universiteta.* 2006, No 8. 163, 164.
4. Berezin N. B., Filippova A. G., Sagdeev K. A., Chevela V. V. 'Elektrohimicheskoe legirovanie cinkovyh pokrytij hromom iz 'elektrolitov na osnove geteroyadernyh kompleksov // *Himiya i komp'yuternoe modelirovanie. Butlerovskie soobscheniya.* 2004. T.5, No 1. S. 40.

УДК 544.228:544.6.018.42-16

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И АТТЕСТАЦИЯ НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА



Аришина Ксения Валерьевна, студент, Уральский Федеральный университет, Институт естественных наук, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: arishina.ksenya@mail.ru
Михайловская Зоя Алексеевна, канд. хим. наук, науч. сотр., Уральский Федеральный университет, Институт естественных наук, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: zozoikina@mail.ru
Буянова Елена Станиславовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Уральский федеральный университет, Институт естественных наук, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: elena.buyanov@urfu.ru
Морозова Мария Витальевна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Уральский федеральный университет, Институт естественных наук, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: morpheu_usu@mail.ru

Актуальность работы обусловлена перспективностью колончатых молибдатов висмута для использования в качестве твёрдых оксидных электролитов электрохимических устройств, что определяется уникальностью их структуры и высокой ионной проводимостью.

Цель работы: заключалась в исследовании возможности получения, установлении специфики структуры и свойств кислородно-ионных проводников на основе молибдата висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, замещенного марганцем и железом.

Методы исследования: рентгенофазовый анализ, лазерная дифракция, сканирующая электронная микроскопия, гидростатическое взвешивание, импедансная спектроскопия.

Результаты: исследованы возможности замещения $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ марганцем и железом, определены области гомогенности твердых растворов: $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, 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 $\text{Me} = \text{Fe}$, $x \leq 0,35$. Найдены границы существования полиморфных модификаций, рассчитаны структурные параметры фаз. Электропроводность образцов исследована методом импедансной спектроскопии, построены температурные и концентрационные зависимости проводимости. Показано существенное увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением.

Ключевые слова: кислородно-ионные проводники, молибдаты висмута, твёрдые электролиты, топливный элемент, импедансная спектроскопия.

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND PROPERTIES OF LOW-SYMMETRY BISMUTH MOLYBDATES $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ AND $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{34\pm\delta}$.

Ksenya V. Arishina, student, Ural Federal University, Institute of Natural Sciences, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: arishina.ksenya@mail.ru

Zoya A. Michaylovskaya, Ph.D., Researcher, Ural Federal University, Institute of Natural Sciences, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: zozoikina@mail.ru

Elena S. Buyanova, Ph.D., Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Ural Federal University, Institute of Natural Sciences, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: elena.buyanova@urfu.ru

Maria V. Morozova, Ph.D., Associate Professor, Department of Analytic Chemistry, Ural Federal University, Institute of Natural Sciences, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: maria.morozova@urfu.ru

The relevance of the work deals with the perspective of columnar bismuth molybdates for using as solid oxide electrolytes of electrochemical devices. That is due to their unique structure and high ionic conductivity.

The purpose of the work is to study the availability of synthesis, define characteristics of the structure and properties of the oxygen ionic conductors based on bismuth molybdate $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, substituted by manganese and iron.

Experimental methods: X-ray phase analysis, laser diffraction, scanning electron microscopy, hydrostatic weighing, impedance spectroscopy.

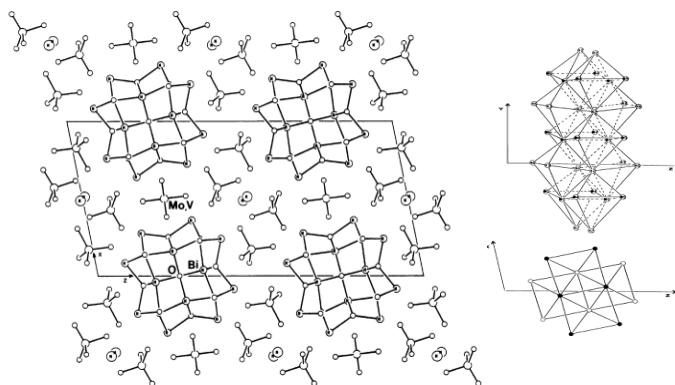
Results: availability of $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ displacement by manganese and iron has been studied, ranges of solid solutions homogeneity regions have been defined: $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, with $\text{Me} = \text{Mn}$, $x \leq 0,5$; $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Me}_x\text{O}_{34\pm\delta}$, $\text{Me} = \text{Fe}$, $x \leq 0,35$. Borders of polymorphic modifications existence have been found; structural parameters of phase modifications have been calculated. Electrical conductivity of the samples has been studied by means of the impedance spectroscopy method, temperature and concentration functions of the total conductivity have been shown. The significant increase of the total electrical conductivity in comparison to the matrix compound has been shown.

Key words: oxygenic ionic conductors, bismuth molybdates, solid electrolytes, fuel element, impedance spectroscopy.

Твердые растворы на основе молибдата висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ с низкосимметричной колончатой структурой представляют интерес как кислородно-ионные проводники. Матричное соединение $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ содержит в своей структуре колончатые фрагменты $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$, ориентированные вдоль оси u , и окруженные кислородно-молибденовыми полиэдрами и изолированными ионами висмута (фрагмент структуры приведен на рис.1 в проекции на плоскость (xoz) , видны сечения колонок и полиэдры MoO_4) [1, 2]. $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ проявляет себя как перспективный одномерный кислородно-ионный проводник: перенос заряда в структуре осуществляется анизотропно, вдоль колонок. Замещение в $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ висмута возможно в позиции молибдена и изолированных атомов висмута.

Цель настоящей работы – получение соединений состава $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ($x \leq 0,5$) и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ ($x \leq 0,35$), определение их структурных особенностей и свойств.

Образцы были получены твердофазным методом синтеза, конечная температура отжига составила 850 °С. В качестве исходных компонентов были взяты: Bi_2O_3 (ос.ч. $\geq 99,5\%$), MoO_3 (ос.ч. $\geq 98,5\%$), Mn_2O_3 (ос.ч. $\geq 99,5\%$), Fe_2O_3 (ос.ч. $\geq 99,5\%$). Методом РФА определены области гомогенности твердых растворов и области существования полиморфных модификаций. В табл. приведены параметры элементарной ячейки для серии образцов, замещенных марганцем. Из табл. видно, что в рамках одной симметрии наблюдается их монотонное изменение.


 Рис. 1. Вид кристаллической структуры образцов керамики: $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$

 Параметры элементарной ячейки $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$

Состав	Модификация	Параметры элементарной ячейки					
		$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	Трикл.	11,798	5,803	24,744	89,70	102,80	89,90
$\text{Bi}_{12,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	Трикл.	11,793	5,803	24,766	89,82	102,78	89,80
$\text{Bi}_{12,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	Монокл.	11,724	5,495	24,789	90	102,30	90
$\text{Bi}_{12,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	Монокл.	11,706	5,793	24,706	90	102,18	90
$\text{Bi}_{12,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	Монокл.	11,696	5,782	24,663	90	102,16	90
$\text{Bi}_{12,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	Монокл.	11,686	5,775	24,655	90	102,16	90

Методом лазерного светорассеяния установлено, что размер частиц порошков лежит в пределах 0,1–20 мкм, частицы склонны к агломерации.

Микроскопические исследования образцов показали, что керамика обладает малой пористостью. Образцы однофазны и однородны.

Исследования температурной зависимости электропроводности проводили в интервале температур 850–300 °С в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии. По полученным годографам были подобраны эквивалентные схемы ячейки, соответствующие протеканию процессов при определённой температуре.

Рассчитанные из импедансных измерений величины общей электропроводности представлены в виде графиков температурной зависимости проводимости избранных составов (рис. 2).

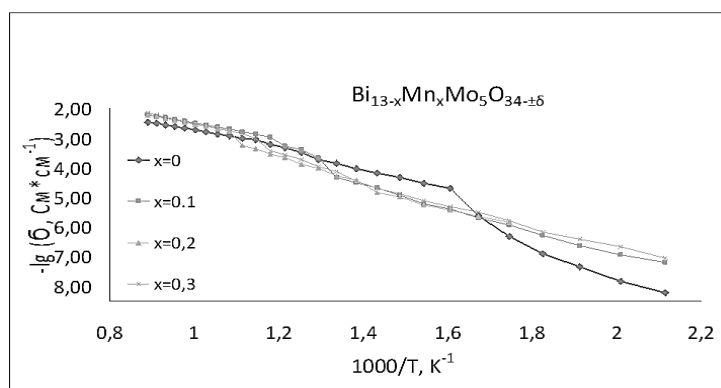


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности для чистого и допированного молибдата висмута

Выводы: исходя из достаточно высоких значений электропроводности замещенных молибдатов висмута, можно утверждать, что исследованные соединения проявляют себя как перспективные электролиты в средней области температур. Благодаря малой пористости керамики и отсутствию критического для материала фазового перехода из триклинной полиморфной модификации в моноклинную данные электролиты могут быть рекомендованы как материалы мембран для электрохимических устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-92605 КО_а

Список литературы

1. Vannier R. N. $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_8$ Solid Solution Type in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ Ternary Diagram / R. N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki // J. Solid State Chem. 1996. Vol. 122, Is. 2. P. 394–406.
2. Enjalbert R., Hasselmann G., Galy J. $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}\text{E}_{12}]_n$ Columns and Lone Pairs E in $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_4\text{VO}_{34}\text{E}_{13}$: Synthesis, Crystal Structure, and Chemistry of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ System / R. Enjalbert, G. Hasselmann, J. Galy // J. Solid State Chem. 1997. Vol. 131, Is. 2. P. 236–245.

УДК 544.723

ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ МЕДИ(II) И СЕРЕБРА(I) МАТЕРИАЛОМ НА ОСНОВЕ N-2-СУЛЬФОЭТИЛХИТОЗАНА

Багазеева Елена Ивановна, студент, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, кафедра аналитической химии Института естественных наук, 620000, Россия, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, E-mail: bagazeewa.e@gmail.com

Петрова Юлия Сергеевна, канд. хим. наук, ассистент-исследователь кафедры аналитической химии Института естественных наук, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620000, Россия, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, E-mail: petrova.yu.s@mail.ru

Неудачина Людмила Константиновна, канд. хим. наук, зав. кафедрой аналитической химии Института естественных наук, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620000, Россия, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, E-mail: Ludmila.Neudachina@urfu.ru

Актуальность настоящего исследования обусловлена необходимостью изучения физико-химических свойств новых сорбционных материалов для предварительного разделения и концентрирования ионов металлов с целью их последующего определения различными инструментальными методами.

Цель работы заключалась в изучении влияния концентрации иона-комплексобразователя на сорбцию ионов меди(II) и серебра(I) материалом на основе сшитого глутаровым альдегидом N-2-сульфоэтилхитозана со степенью модифицирования 1,0. Изотермы сорбции получены методом ограниченного объема. Концентрации ионов металлов в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией. В результате проведенных исследований получены изотермы сорбции ионов меди(II) и серебра (I) сорбентом на основе хитозана со степенью модифицирования 1,0. Определена емкость исследуемого материала по данным ионам металлов. Проведена математическая обработка полученных изотерм с помощью уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона и Сипса. На основании анализа коэффициентов корреляции выбраны модели, наилучшим образом описывающие экспериментально полученные изотермы сорбции.

Ключевые слова: изотерма сорбции, концентрирование, хитозан, медь, серебро.

SORPTION ISOTHERMS OF COPPER AND SILVER ON MATERIAL BASED ON N-2-SULFOETHYLCHITOSAN

Elena I. Bagazeeva, student, Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education “Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin”, Institute of natural sciences, Chemistry Department, 51, Lenina Avenue, Ekaterinburg, 620000, Russia, E-mail: bagazeeva.e@gmail.com

Yulia S. Petrova, Ph.D., Assistant of the Department of Analytical Chemistry, Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education “Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin”, Institute of Natural Sciences, Chemistry Department, 51, Lenina Avenue, Ekaterinburg, 620000, Russia, E-mail: petrova.yu.s@mail.ru

Ludmila K. Neudachina, Ph.D., Head of the Department of Analytical Chemistry, Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education “Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin”, Institute of natural sciences, Chemistry Department, 51, Lenina Avenue, Ekaterinburg, 620000, Russia, E-mail: Ludmila.Neudachina@urfu.ru

The aim of the work was to obtain the sorption isotherms of copper(II) and silver (I) on N-(2-sulfoethyl)chitosan with substitution degree of 1,0. Metal concentration was measured using the atomic absorption spectrometer Solaar M6. As the result, the adsorption isotherms of copper(II) and silver(I) have been obtained. The sorption capacity for copper (II) and silver(I) have been determined. The experimental data of the adsorption equilibrium from copper (II) and silver (I) have been fitted with Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Sips isotherm models. Well-correlating isotherms have been chosen for regression coefficients.

Key words: sorption isotherm, preconcentration, chitosan, copper, silver.

Изотерма сорбции представляет собой зависимость, которой принято описывать влияние концентрации иона-комплексообразователя на его сорбцию исследуемым материалом. Математическая обработка изотерм сорбции различными моделями позволяет сделать вывод о характере поверхности сорбента, о ее сродстве к сорбируемым ионам металлов. Ранее [1] нами исследованы селективные свойства сорбентов на основе N-2-сульфоэтилхитозана с различными степенями модифицирования, сшитых глутаровым альдегидом. Показано, что данные материалы являются перспективными для селективного извлечения меди(II) и серебра(I) из растворов сложного состава. Для N-2-сульфоэтилхитозана со степенью модифицирования 0,5 (СЭХ 0,5) ранее также получены изотермы сорбции ионов меди(II) и серебра(I) из аммиачно-ацетатного буферного раствора [2].

Цель исследования заключалась в построении и математической обработке изотерм сорбции ионов меди(II) и серебра(I) сорбентом на основе сшитого глутаровым альдегидом N-2-сульфоэтилхитозана со степенью модифицирования 1,0 (СЭХ 1,0). Исследуемый в работе сорбент получен по методике, описанной в [1].

Изотермы сорбции ионов меди(II) и серебра(I) СЭХ 1,0 получены при индивидуальном присутствии ионов металлов в растворе методом ограниченного объема. Концентрации ионов металлов в исследуемых растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Solaar M6. Изотермы сорбции ионов меди(II) и серебра(I) СЭХ 1,0 построены по десорбции 1 моль/дм³ раствором азотной кислоты (рис. 1).

Из полученных зависимостей (рис. 1) видно, что с увеличением равновесной концентрации сорбция ионов меди(II) и серебра(I) прямо пропорционально увеличивается, постепенно достигая насыщения при относительно высоких значениях концентраций исследуемых ионов. Для количественного описания изотерм сорбции нами использовались модели Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха–Петерсона и Сипса [3]. Полученные результаты, в том числе квадраты коэффициентов корреляции R^2 приведены в табл. Для сравнения приведены данные, полученные для СЭХ 0,5 [2].

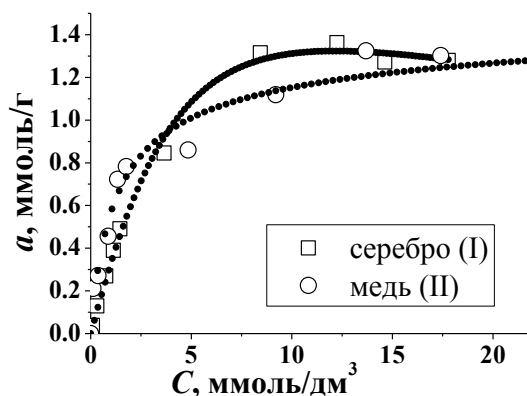


Рис. 1. Экспериментальные и теоретически рассчитанные по модели Редлиха-Петерсона изотермы сорбции серебра(I) и меди(II) СЭХ 1,0. Масса сорбента 0,0200 г. Аммиачно-ацетатный буферный раствор pH = 6,5; T = 298±2 К

На основании анализа значений R^2 можно заключить, что наилучшим образом экспериментально полученные изотермы сорбции ионов меди(II) и серебра(I) как СЭХ 1,0, так и СЭХ 0,5 описывает модель Редлиха-Петерсона (табл.). Это указывает на то, что поверхность сорбентов химически неоднородна. В случае сшитого N-2-сульфоэтилхитозана неоднородность поверхности обусловлена наличием сульфо-, гидроксо-, первичных и вторичных аминогрупп, отличающихся по своей химической активности. В случае изотермы сорбции ионов меди(II) СЭХ 1,0 высокие значения коэффициентов корреляции получены также для моделей Сипса и Ленгмюра. Высокие значения R^2 , полученные для модели Ленгмюра, могут объясняться близкими к единице значениями фактора гетерогенности β (табл.), поскольку известно [3], что при $\beta = 1$ уравнение Редлиха-Петерсона переходит в уравнение Ленгмюра.

Результаты обработки изотерм сорбции ионов меди(II) и серебра(I) СЭХ 1,0 по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона и Сипса

Модель	Параметр	Сорбция СЭХ 1,0		Сорбция СЭХ 0,5 [2]	
		Cu(II)	Ag(I)	Cu(II)	Ag(I)
Ленгмюра	a_m , ммоль/г	1,36	1,63	1,717	1,092
	R^2	0,968	0,985	0,977	0,987
Фрейндлиха	K_F , (дм ³) ^{1/n} (ммоль) ^{1-1/n}	0,58	0,41	0,515	0,587
	R^2	0,927	0,938	0,953	0,932
Редлиха-Петерсона	β	0,93	1,46	0,951	0,942
	R^2	0,968	0,995	0,974	0,987
Сипса	R^2	0,970	0,988	—	—

Известно [3], что параметр K_F уравнения Фрейндлиха является количественной мерой сродства сорбата к поверхности сорбента. На основании анализа полученных значений K_F можно заключить, что СЭХ 0,5 и СЭХ 1,0 обладают высоким сродством как по отношению к ионам серебра (I), так и по отношению к ионам меди(II). В результате обработки полученных изотерм по уравнению Ленгмюра также определены значения сорбционной емкости СЭХ 1,0 (a_m , ммоль/г) по исследуемым ионам (табл.). Стоит отметить, что в случае СЭХ 1,0 емкость по ионам серебра(I) больше, чем по ионам меди(II), для СЭХ 0,5 наблюдается обратное. Это объясняется установленной нами ранее [1] закономерностью об увеличении селективности сорбции серебра(I) по сравнению с медью(II) при увеличении степени сульфэтилирования сорбента.

Впервые получены и математически обработаны изотермы сорбции ионов меди(II) и серебра(I) сорбентом на основе N-2-сульфоэтилхитозана. Определена емкость материала,

показано, что исследуемый сорбент может использоваться для извлечения исследуемых ионов металлов.

Список литературы

1. Petrova Yu. S. Simple synthesis and chelation capacity of N-(2-sulfoethyl)chitosan, a taurine derivative/ Yu. S. Petrova, L. K. Neudachina, A. V. Mekhaev, A. V. Pestov // Carbohydrate Polymers. 2014. Vol. 112. 462–468.
2. Яременко Д. А. Изотермы сорбции ионов переходных металлов сшитым сульфотирированным хитозаном со степенью замещения атомов водорода аминогруппы 0.5 / Д. А. Яременко, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина, А. В. Пестов // Материалы II международной научно-практической конференции «На стыке наук. Физико-химическая серия». 2014. Т. 2. С. 182–186.
3. Foo K. Y. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems / K. Y. Foo, B. H. Hameed // Chemical Engineering Journal. 2010. Vol. 156, Is.1. P. 2–10.

References

1. Petrova Yu. S. Simple synthesis and chelation capacity of N-(2-sulfoethyl)chitosan, a taurine derivative/ Yu. S. Petrova, L. K. Neudachina, A. V. Mekhaev, A. V. Pestov // Carbohydrate Polymers. 2014. Vol. 112. 462–468.
2. Yaremenko D. A. Izotermiy sorbtsey ionov perekhodnykh metallov sshitym sulfoetilirovannym khitozanom so stepenyu zameshcheniya atomov vodoroda aminogruppy 0.5 / D. A. Yaremenko, Yu. S. Petrova, L. K. Neudachina, A. V. Pestov // Materialy II mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Na styke nauk. Fiziko-khimicheskaya seriya». 2014. T. 2. S. 182–186.
3. Foo K. Y. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems / K. Y. Foo, B. H. Hameed // Chemical Engineering Journal. 2010. Vol. 156, Is.1. P. 2–10.

УДК 547.466:544.437.2

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ ОДНОСТАДИЙНОГО АМИДИРОВАНИЯ α -АМИНОКИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИМЕТИЛДИХЛОРСИЛАНА

Балаев Александр Николаевич, канд. хим. наук, доцент, заведующий лабораторией пептидного синтеза ЗАО «Фарм-Синтез», 115419, Россия, г. Москва, 2-ой Рощинский проезд, 8,
E-mail: abalaev@pharm-sintez.ru

Охманович Кирилл Анатольевич, ст. науч. сотр. лаборатории пептидного синтеза ЗАО «Фарм-Синтез», 115419, Россия, г. Москва, 2-ой Рощинский проезд, 8, E-mail: oka@front.ru

Актуальность работы обусловлена широким применением амидов α -аминокислот в качестве исходных реагентов для синтеза физиологически активных соединений и фармацевтических субстанций, в частности, таких как бусерелин, лейпрорелин, гистрелин, деслорелин и иломастат. Разработанный нами ранее препаративный метод прямого амидирования α -аминокислот с использованием диметилдихлорсилана позволяет получать целевые амиды с выходом до 90 % и чистотой более 95 % (в зависимости от исходной аминокислоты и амина).

Цель работы: заключалась в исследовании стереоселективности реакции амидирования α -аминокислот при помощи рентгеноструктурного анализа (РСА).

Методы исследования: для проведения экспериментов были выбраны 2 α -аминокислоты (L-гистидин и L-триптофан) из которых по разработанной методике были получены в препаративном масштабе амиды: морфолид гистидина (дигидрохлорид) и бензиламид триптофана. Из полученных соединений были выращены кристаллы (размер кристалла >0,5 мм), позволяющие с помощью РСА подтвердить структуру и определить оптическую конфигурацию целевых амидов.

Результаты: выполненные исследования показали, что в процессе реакции не происходит рацемизация или обращение конфигурации хирального центра α -аминокислоты.

Ключевые слова: α -аминокислоты, диметилдихлорсилан, стереоселективность, амидирование, рентгеноструктурный анализ.

A STEREOSELECTIVITY OF THE ONE-STEP AMIDATION α -AMINO ACID BY THE AID OF THE DICHLORODIMETHYLSILANE

Aleksandr N. Balaev, Ph.D., Associate Professor, Head of peptide synthesis laboratory "Pharm-Sintez", 8, Vtoroy Roschinsky blvd., Moscow, 115419, Russia, E-mail: balaev@pharm-sintez.ru

Kirill A. Okhmanovich, Senior Researcher of peptide synthesis laboratory "Pharm-Sintez", 8, Vtoroy Roschinsky blvd., Moscow, 115419, Russia, E-mail: oka@front.ru

Relevance of the work follows due to the fact that α -amino acid amides are widely used as starting reagents for the synthesis of physiologically active compounds and pharmaceutical substances, such as busserelin, leuprorelin, histrelin, deslorelin and ilomastat. Developed earlier preparative scale method for direct amidation α -amino acid by the aid of the dichlorodimethylsilane allows to prepare target amides with the yield up to 90 % and purity more then 95 %.

The main aim of the study: to study stereoselectivity reaction of the amidation α -amino acid using X-ray crystal structure analysis (RSA).

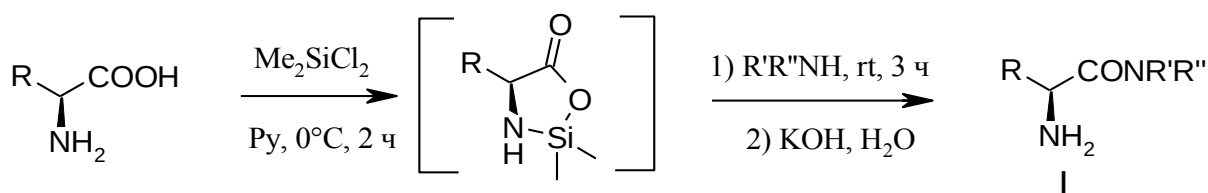
The methods used in the study: for our investigation, using new one-step amidation synthesis, in preparative scale were prepared two target amides: histidine morpholide (as dihydrochloride) and tryptophan benzylamide. Amides were crystallized and selected crystals (larger than 0,5 mm) were studied by the aid of RSA method to confirm amides structure and its optical configuration.

The results: our studies have shown that in the course of the reaction do not occur racemization or reversed configuration of the chiral center α -amino acids.

Key words: α -amino acids, dichlorodimethylsilane, stereoselectivity, amidation, X-ray analysis

Амиды α -аминокислот являются широко распространёнными исходными реагентами для синтеза физиологически активных соединений (в том числе ММР-ингибиторов, модуляторов каннабиноидных рецепторов, антагонистов NK1-рецепторов, веществ с бактерицидной и анальгетической активностью, потенциальных препаратов для лечения гепатита С и болезни Альцгеймера) и фармацевтических субстанций, таких как бусерелин, лейпрорелин, гистрелин, деслорелин и иломастат.

Традиционный синтез амидов α -аминокислот включает три стадии: постановки N-защитной группы (обычно трет-бутоксикарбонильную или бензилоксикарбонильную защитную группу), получение амида защищённой α -аминокислоты и финальную стадию – удаление защитной группы. Разработанный нами метод одностадийного получения целевых соединений основан на возможности образования промежуточного циклического кремнийсодержащего интермедиата [1], который можно рассматривать в качестве активированного эфира с защищённой аминогруппой:



Дальнейшие исследования показали, что реакция имеет общий характер и может быть использована для препаративного получения амидов α -аминокислот [2] с выходом до 90 % и чистотой целевых соединений более 95 %. Для изучения стереоселективности реакции были выбраны две α -аминокислоты (L-гистидин и L-триптофан) из которых по разработанной методике были получены в препаративном масштабе амиды: морфолид гистидина (дигидрохлорид) и бензиламид триптофана. Из полученных соединений были выращены кристаллы (размер кристалла > 0.5 мм), позволяющие с помощью РСА подтвердить структуру и определить оптическую конфигурацию целевых амидов (рис. 1).

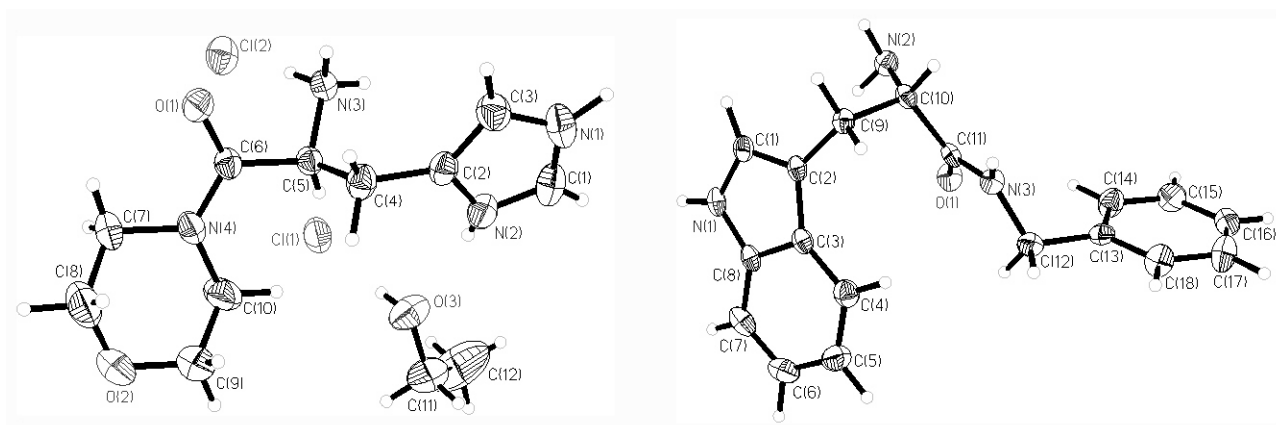


Рис. 1. Структура морфолида гистидина (слева) и бензиламида триптофана (справа)

Использование РСА показало, что в процессе реакции не происходит рацемизации или обращения конфигурации асимметричного центра в исходной α -аминокислоте.

Список литературы

1. Van Leeuwen S.H., Quaedflieg P.J.L.M., Broxterman Q.B., Liskamp R.M.J. Synthesis of amides from unprotected amino acids by a simultaneous protection–activation strategy using dichlorodialkyl silanes // *Tetrahedron Lett.* 2002. Vol. 43, Is. 50. P. 9203–9207.
2. Balaev A.N., Okmanovich K.A., Osipov V.N., Fedorov V.E. One-Step Facile Synthesis of L-Proline Ethylamide Hydrochloride // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2014. Vol. 50, Is. 2. P. 287–289.

УДК 546.65:541

ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ ПРИ 298 К

Батырева Вера Андреевна, канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: vera1012@mail.ru

Григорьева Лариса Станиславовна, канд. хим. наук, доцент кафедры химии, Московский государственный строительный университет, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, E-mail: grilara@gmail.com

Актуальность работы обусловлена необходимостью расширения базы данных о взаимной растворимости солей редкоземельных элементов для создания технологий получения их в чистом виде для высокотехнологических производств.

Цель работы заключалась в изучении совместной растворимости броматов лантана и эрбия в воде и установлении состава и условий образования твердых растворов, а также возможности получения концентратов лантана и эрбия.

Методы исследования: рентгенофазовый анализ, метод изотермической растворимости, метод остатков Скрейнемакенса, комплексометрическое титрование, спектрофотометрия.

Результаты: установлено, что в системе $\text{La}(\text{BrO}_3)_3 - \text{Er}(\text{BrO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ образуется два ряда твердых растворов и системы относятся к IV типу систем по классификации Розебома.

Ключевые слова: соли редкоземельных элементов, диаграммы растворимости, броматы.

RECIPROCAL SOLUBILITY OF SALTS OF RARE EARTH ELEMENTS IN WATER AT 298 K

Vera A. Batyreva, Ph.D., Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: vera1012@mail.ru

Larisa S. Grigor'eva, Ph.D., Associate Professor of Department of Chemistry, Moscow State Building University, 26, Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russia, E-mail: grilara@gmail.com

Relevance of the work caused by necessity of expanding the database of the mutual solubility of salts of rare earth elements to create technologies for producing them in pure form for high-tech industries.

The main aim of the study: was to investigate reciprocal solubility of lanthanum and erbium bromates in the water and the and to determine the conditions of solid solutions formation and the possibility of obtaining concentrates of lanthanum and erbium.

The results: it was found, that two series of solid solutions is formed in system $\text{La}(\text{BrO}_3)_3\text{--Er}(\text{BrO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$, which related to the IV type of Rozeboma classification systems.

Key words: salts of rare earth elements, solubility diagram, bromate

Одной из основных задач требующих решения в настоящее время является повышение эффективности разделения близких по свойствам редкоземельных элементов (РЗЭ) и получение их в чистом виде для высокотехнологичных производств, таких как авиапромышленность, электроника и машиностроение [1]. Теоретической базой для разработки новых методик получения РЗЭ в чистом виде являются данные о взаимной растворимости солей РЗЭ и о составе образующихся в процессе кристаллизации твердых растворов [2]. Именно поэтому данная работа посвящена изучению совместной растворимости броматов лантана и эрбия в воде, установлению состава и условий образования твердых растворов, а также возможности получения концентратов лантана и эрбия.

Синтез исходных солей броматов лантана и эрбия проведен путем растворения оксидов лантана и эрбия в свежеприготовленной бромноватой кислоте ($\text{pH}_{\text{p-ра}} = 6\text{--}7$) и последующего испарения полученного раствора в вакуум-сушильном шкафу при комнатной температуре и остаточном давлении 10^{-1} мм. рт. ст. Кислота получена пропусканием через ионообменную смолу КУ-2-8 насыщенного раствора дважды перекристаллизованного бромата калия. Анализ полученных солей проведен методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD – 6000.

Взаимная растворимость броматов лантана и эрбия изучена методом изотермической растворимости при $25\text{ }^\circ\text{C}$ с точностью термостатирования $\pm 1^\circ$. Момент равновесия определен по постоянству состава жидких и твердых фаз во времени и постоянству показателя преломления, измеряемого на рефрактометре марки RL-1 при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$. Общее содержание РЗЭ определено методом комплексонометрического титрования трилоном Б в присутствии уротропина (буфер) и ксиленолового оранжевого (индикатор) [3, 4]. Концентрация ионов Ег установлена спектрофотометрически на спектрофотометре СФ-46, при длине волны 379 нм [5]. Определение состава твердой фазы в изучаемых системах проведено по методу Скрейнемакенса [2].

Методом рентгенофазового анализа установлено, что полученные броматы лантана(III) и эрбия(III) представляют собой изоструктурные соединения гексагональной сингонии, образующие при кристаллизации из водных растворов аквакомплексы с 9 молекулами воды.

Полученные экспериментальные данные о взаимной растворимости броматов лантана и эрбия в системе $\text{La}(\text{BrO}_3)_3\text{--Er}(\text{BrO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$ приведены в табл. 1.

На взаимную растворимость и образование твердых растворов солей лантаноидов влияют такие факторы, как: близкое расположение в периодической системе лантаноидов;

сходство внешних электронных оболочек лантаноидов; изоморфное строение их соединений; различие в размерах атомов; растворимость солей; масса аниона и катиона.

Таблица 1

Данные по растворимости в системе $\text{La}(\text{BrO}_3)_3 - \text{Er}(\text{BrO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$

Жидкая фаза		Твердые «остатки»		Кристаллизующаяся фаза
масс. %				
La(BrO ₃) ₃	Er(BrO ₃) ₃	La(BrO ₃) ₃	Er(BrO ₃) ₃	
0	47,52	0	77,28	Er(BrO ₃) ₃ ·9 H ₂ O
5,09	41,17	2,68	63,17	Твердый раствор (Er, La)(BrO ₃) ₃ ·9 H ₂ O
11,86	33,42	6,78	57,14	
15,13	29,04	12,73	45,12	
20,14	25,29	25,14	47,53	
19,76	22,97	19,62	43,18	Смесь твердых растворов
18,73	23,56	24,07	43,21	
19,08	24,73	30,12	34,15	
17,96	23,17	32,94	32,87	
19,14	22,84	36,92	27,14	
18,63	24,53	40,06	24,12	
30,46	17,41	46,94	17,38	
34,27	11,38	56,12	10,02	
38,19	6,17	61,04	4,45	
49,51	5,84	64,91	2,6	
59,50	0	77,26	0	La(BrO ₃) ₃ ·9 H ₂ O

Разница радиусов катионов в системе лантан-эрбий составляет 20,31 %. При совместном присутствии броматы РЗЭ могут образовывать несколько видов систем: системы с непрерывным рядом твердых растворов (НР ТР), системы с двумя рядами твердых растворов (2Р ТР), а также системы, относящиеся к эвтоническому типу (Э) (табл. 2). Установлено, что в изученной системе $\text{La}(\text{BrO}_3)_3 - \text{Er}(\text{BrO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ образуются два ряда твердых растворов, что согласуется с изменением пределов изоморфного замещения соединений при образовании твердых растворов по Гольдшмидту. Данная система относится к IV типу систем по классификации Розебома.

Таблица 2

Типы тройных систем различных соединений и пар РЗЭ по диаграммам распределения

Состав соли РЗЭ (L – BrO ₃)	Лантаноиды								
	Y	La	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Er
$\text{LaL}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2Р ТР	–	НР ТР	2Р ТР	НР ТР	–	–	НР ТР	2Р ТР
$\text{ErL}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2Р ТР	2Р ТР	–	2Р ТР	–	2Р ТР	–	НР ТР	–

Таким образом, в результате работы построена диаграмма растворимости и распределения системы $\text{La}(\text{BrO}_3)_3 - \text{Er}(\text{BrO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$. Установлено образование непрерывного ряда твердых растворов системы четвертого типа по классификации Розебома. На основании диаграммы распределения показано, что возможно получение концентратов эрбия в присутствии лантана в твердой фазе, а концентратов лантана – в жидкой фазе.

Список литературы

1. Информационно-аналитический журнал «Металлургический бюллетень». Мировой рынок РЗМ: запасы и производство. Часть I, II (<http://www.metalbulletin.ru/publications/2740/>, <http://www.metalbulletin.ru/publications/2743/>).

2. Николаев А.В. Основы взаимодействия солей редкоземельных элементов в воде (двойные, тройные и четверные системы) / А.В. Николаев, А.А. Сорокина, В.Н. Лубкова, Н.Г. Юдина. Новосибирск: «Наука», 1977. 176 с.
3. Шварценбах Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. М.: Химия, 1970. 193 с.
4. Григорьева Л.С. Твердые растворы в системе $\text{Nd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3\text{--Sm}(\text{CCl}_3\text{COO})_3\text{--H}_2\text{O}$ при 298 К // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51, № 3. С. 510–512.
5. Полуэктов Н.С. Спектрофотометрические методы определения индивидуальных РЗЭ / Н.С. Полуэктов, Л.И. Кононенко. Киев: Наукова думка, 1968. 170 с.

References

1. Informationsno-analiticheskiy zhurnal «Metallurgicheskiy zhurnal». Mirovoy byulleten. Mirovoy rynek RZE: zapasy i proizvodstvo. Chast I, II (<http://www.metalbulletin.ru/publications/2740/>, <http://www.metalbulletin.ru/publications/2743/>)
2. Nikolaev A.V. Osnovy vzaimodeystviya soley redkozemelnykh elementov v vode (dvoynye, troynye i chetvernye sistemy) / A.V. Nikolaev, A.A. Sorokina, V.N. Lubkova, N.G. Yudina. Novosibirsk: «Nauka», 1977. 176 s.
3. Shvartsenbakh G. Kompleksometricheskoe titrovaniye / G. Shvartsenbakh, G. Flashka. M.: Khimiya, 1970. 193 s.
4. Grigoreva L.S. Tverdye rastvory v sisteme $\text{Nd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3\text{--Sm}(\text{CCl}_3\text{COO})_3\text{--H}_2\text{O}$ pri 298 K // Zhurnal neorganicheskoy khimii. 2006. T. 51, No 3. S. 510–512.
5. Poluektov N.S. Spektrofotometricheskie metody opredeleniya individualnykh RZE / N.S. Poluektov, L.I. Kononenko. Kiev: Naukova dumka, 1968. 170 s.

УДК 535.37:539.19:541.14

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОНИКИ БОРФТОРИДНЫХ АЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ С p- И d-ЭЛЕМЕНТАМИ

Башкирцев Данил Евгеньевич, аспирант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: danil.bashkirtsev@gmail.com

Кузнецова Римма Тимофеевна, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru

Изучение дипиррометенов различного строения является одним из успешно развивающихся направлений современной химии. Потребность использования различных оптических устройств в современных технологиях приводит к необходимости изучения фотоники новых органических люминофоров – координационных комплексов p- и d-элементов с дипирролилметенами, в зависимости от их строения, межмолекулярных взаимодействий, температуры и т.д. является на сегодняшний день весьма актуальным в связи с необходимостью целенаправленного создания структур под конкретную практическую задачу. Наиболее перспективными представителями данного семейства являются борфторидные комплексы дипиррометенов (BODIPY). Производные комплексов дипирролилметенов BODIPY с p- и d-элементами обладают уникальными фотохимическими характеристиками. Данные комплексы могут быть применены при создании различных высокотехнологичных оптических устройств. Для успешного применения дипиррометеновых комплексов и создания различных оптических устройств на их основе необходимо систематическое исследование фотохимических и фотофизических свойств и установление их взаимосвязи от особенностей строения комплексов. В связи с этим целью данной работы было изучение спектрально-люминесцентных свойств растворов ряда BODIPY-комплексов. Спектрально-люминесцентные свойства изучены методами электронной и люминесцентной спектроскопии.

Ключевые слова: борфторидные комплексы дипиррометенов, BODIPY, фотоника.

RESEARCHING PHOTONICS OF AZO-SUBSTITUTED DIPYRRROMETHENE BORON FLUORINATED COMPLEXES WITH p- AND d-ELEMENTS

Danil E. Bashkirtsev, postgraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: danil.bashkirtsev@gmail.com

Rimma T. Kuznetsova, D.Sc., Professor of Department of Physical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru

The study of complexes of dipyrromethene with different structure is one of the most successful developing areas of modern chemistry. The need to use a variety of optical devices in modern technology makes it necessary to explore new photonics organic phosphor - coordination complexes of dipyrromethene with p- and d-elements, depending on their structure, intermolecular interactions, temperature, etc. is today highly relevant in view of the need to create structures targeted for a specific practical problem. The most perspective members of this family are boron fluorinated complexes of dipyrromethene (BODIPY). Derivative complexes of dipyrromethene BODIPY and bis-BODIPY with p- and d-elements have unique photochemical reaction. These complexes can be used on the creation of different high-tech optical devices. To successfully apply dipyrromethene complexes and creation of various optical devices based on them must be systematic study of photochemical and photophysical properties and the establishment of their relationship from the structural features of the complexes. . In this connection the goal of this work was a research of spectral-luminescent and generation behaviors of solutions of BODIPY-complexes. Spectral-luminescent properties were studied by electron and fluorescent spectroscopy and photochemical characteristics of lasing obtained using laser excitation sources.

Key words: boron fluorinated dipyrromethene, BODIPY, photonics, laser medium.

Производные комплексов дипиррометенов (BODIPY) с p- и d-элементами обладают уникальными фотохимическими характеристиками, являются эффективными флуорофорами. Изучение дипирролилметенов и родственных им соединений – одно из наиболее развивающихся направлений современной химии. Повышенный интерес к данному классу соединений связан с их широким распространением во многих отраслях науки и практического применения. [1] Данные комплексы могут быть применены при создании различных высокотехнологичных оптических устройств.

Объектами исследования в данной работе являются борфторидные комплексы дипиррометенов (рис. 1), синтезированные в Институте химии растворов РАН по методикам, подробно описанным в [2] с соблюдением контроля чистоты соединений. Состав и структура соединений подтверждены данными ПМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа. В качестве растворителей использовались этанол (96 %), этил-ацетат марки ХЧ.

Измерение спектров поглощения, флуоресценции и квантовых выходов излучения методом эталона с погрешностью 10 % производилось на спектрометре CM2203 (SOLAR, Беларусь) с соблюдением методик измерения. Спектры флуоресценции, фосфоресценции, возбуждения люминесценции и времена жизни долгоживущего излучения с погрешностью 10 % в замороженном (77 K) недегазированном этаноле измерены на спектрометре CARY ECLIPSE (Varian) с криостатом Optistat-DN-100 (Oxford Instrument).

Аза-замещенные борфторидные комплексы дипирролилметенов характеризуются высокоинтенсивными максимумами поглощения в области 642–648 нм, отвечающими электронному переходу S_0-S_1 , и излучения S_1-S_0 в области 671–674 нм. Введение атомов галогенов в структуру комплекса приводит к незначительному сдвигу максимумов поглощения и флуоресценции комплексов.

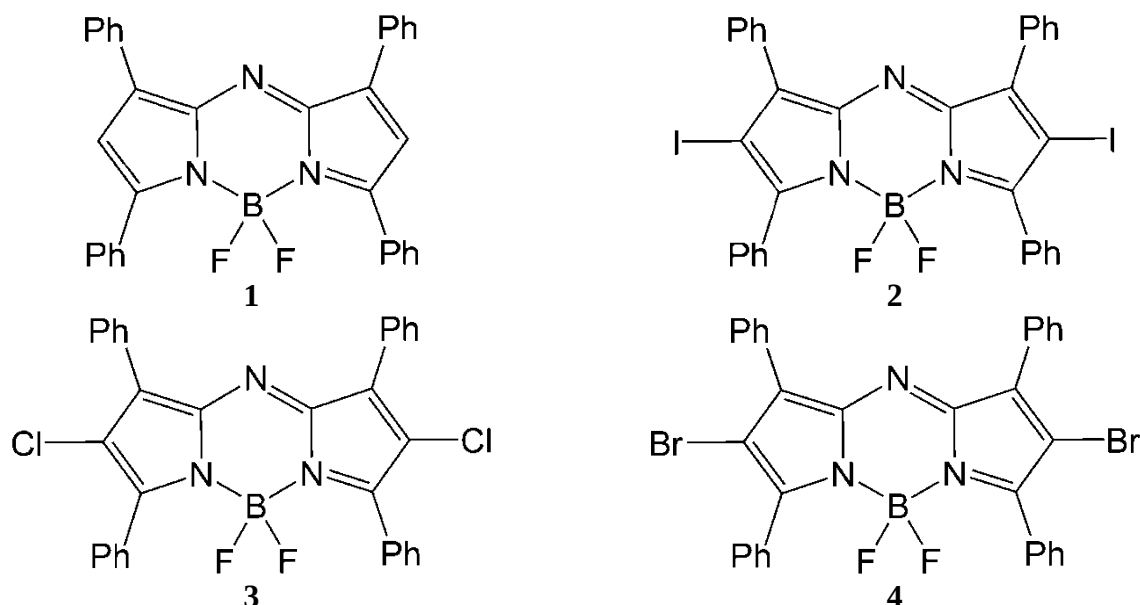


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения: 1 – (Ph)₄-N-BODIPY; 2 – I₂(Ph)₄-N-BODIPY; 3 – Cl₂(Ph)₄-N-BODIPY; 4 – Br₂(Ph)₄-N-BODIPY

Спектрально-люминесцентные характеристики

Соединение, растворитель, температура	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{max}}$, нм, (ϵ , М ⁻¹ , см ⁻¹)	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$, нм	$\gamma_{\text{фл}}$
(Ph) ₄ -N-BODIPY, Et, 295 K	308 (27200) 476 (9000) 646 (78500)	671 (555, 600)	0,2(600), 0,05(400)
I ₂ (Ph) ₄ -N-BODIPY EtAc, 295 K	311 (11800) 478 (3600) 647 (39100)	673 (310, 600)	
Cl ₂ (Ph) ₄ -N-BODIPY, EtAc, 295 K	308 (34000) 485 (13000) 644 (108400)	673 (315, 590)	0,255 (590), 0,052 (315)
Br ₂ (Ph) ₄ -N-BODIPY EtAc, 295 K	315 (10500) 508 (7200) 643 (48800)	674 (460, 560)	0,02 (560) 0,012 (460)

Отсутствие фосфоресценции для галогенированных BODIPY соединений может быть связано с их эффективным тушением кислорода, поэтому, предполагается, что дальнейшее изучение этих комплексов необходимо проводить в среде, свободной от кислорода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант 14-03-90011_Бел-а).

Список литературы

- Кузнецова Р.Т. Фотоника метил- и фенилзамещенных дипирринов и аза-дипирринов цинка (II) и бора (III) // Р.Т. Кузнецова, Ю.В. Аксенова, Д.Е. Башкирцев, А.А. Прокопенко, Е.Н. Тельминов, Г.В. Майер, Н.А. Дудина, Е.В. Антипа, Ю.А. Никонова, М.Б. Березин, А.С. Семейкин // Оптика и Спектроскопия. 2015. Т.49, № 1. С. 18–25.
- Berezin M.B. Synthesis and properties of (1,2,3,7,9-pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl)- (1,2,3,7,8-pentamethyldipyrrolylmethen-9-yl)methane and bis(1,2,3,7,9-pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl)trifluoromethylmethane dihydrobromides / M. B. Berezin, E. V. Antina, A. I. Vyugin, A.S. Semeikin, S. L. Yutanova // Russian Journal of General Chemistry. 2012. Vol. 82. P. 1287–1292.

References

1. Kuznetsova R.T. Fotonika metil- i fenilzameschenykh dipirrinatov i aza-dipirrinatov zinka (II) i bora (III) / R.T. Kuznetsova, Yu.V. Aksenova, D.E. Bashkirtsev, A.A. Prokopenko, E.N. Telminov, G.V. Mayer, N.A. Dudina, E.V. Antina, Yu.A. Nikonova, M.B. Berezin, A.S. Semeikin // Optika i Spectroscopiya. 2015. Vol. 49, No 1, P. 18–25.
2. Berezin M.B. Synthesis and properties of (1,2,3,7,9-pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl)- (1,2,3,7,8-pentamethyldipyrrolylmethen-9-yl)methane and bis(1,2,3,7,9- P pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl)trifluoromethylmethane dihydrobromides / M. B. Berezin, E. V. Antina, A. I. Vyugin, A.S. Semeikin, S. L. Yutanova // Russian Journal of General Chemistry. 2012. Vol. 82. P. 1287–1292.

УДК 372.854

ИДЕНТИФИКАЦИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Бондарчук Иван Сергеевич, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, физический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,

E-mail: ivanich_91@mail.ru

Жуков Илья Александрович, науч. сотр., Лаборатория высокоэнергетических материалов и новых технологий, Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: gofra930@gmail.com

Прوماхов Владимир Васильевич, науч. сотр., Лаборатория высокоэнергетических материалов и новых технологий, Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: vvpromakhov@mail.ru

Ворожцов Сергей Александрович, заведующий лабораторией нанотехнологий металлургии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: vorn1985@gmail.com

Актуальность работы обусловлена необходимостью развития и совершенствования аналитического инструментария анализа экспериментальных данных в области химии, физики, металлургии, медицины и при анализе параметров высокоэнергетических материалов.

Цель работы заключалась в разработке методического, алгоритмического и программного обеспечения идентификации кинетических параметров реакций, в том числе и топохимических твердофазных, по результатам, в первую очередь, неизотермического эксперимента.

Методом исследования являлось математическое моделирование на базе интегрального подхода, поскольку использование дифференциального анализа может приводить к существенным ошибкам в решении вследствие наличия экспериментального шума в исходных данных. Идентификация искомых параметров проводилась через минимизацию предложенного в работе функционала, определяющего разброс константы (предэкспонента), посредством использования надстройки MS Excel «Поиск решения» (Solver), реализующей нелинейный метод обобщенного понижающего градиента.

Сравнительный анализ представленных результатов решения для твердофазной реакции по механизму Аврами–Ерофеева с известными литературными данными показал их более чем хорошую сопоставимость.

В работе предложен новый метод идентификации кинетических параметров химических реакций, позволяющий в одноэтапном расчете идентифицировать все кинетические параметры твердофазной реакции. В рамках предложенного подхода возможно получение общих и более точных решений задач формальной химической кинетики, описываемых дифференциальными уравнениями относительно скорости реакции, для расширенного типа значений определяющих параметров – например, для реакций дробных порядков. Алгоритм метода ориентирован на реализацию инструментарием электронных таблиц MS Excel – программном обеспечении, установленном практически на всех учебных, домашних, лабораторных персональных компьютерах.

Ключевые слова: кинетические параметры, константа скорости, твердофазная реакция, порядок реакции, MS Excel Solver

IDENTIFICATION OF KINETIC PARAMETERS OF SOLID-STATE REACTION

Ivan S. Bondarchuk, student, National Research Tomsk State University, Physics Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: ivanich_91@mail.ru

Ilya A. Zhukov, Researcher, Laboratory of high-energy systems and new technologies, National Research Tomsk State University, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: gofra930@gmail.com

Vladimir V. Promakhov, Researcher, Laboratory of high-energy systems and new technologies, National Research Tomsk State University, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: vvpromakhov@mail.ru

Sergey A. Vorozhtsov, Head of the Laboratory of Nanotechnology for Metallurgy, National Research Tomsk State University, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: vorn1985@gmail.com

Actuality of work is needed to develop and improve analytical tools of analysis of experimental data in the field of chemistry, physics, metallurgy, medicine, and in the analysis of the parameters of high-energy materials.

The aim was to develop a methodology, algorithms and software identification of kinetic parameters of reactions, including the topochemical solid-state, as a result, first of all, non-isothermal experiments.

Method of research is mathematical modeling based on an integrated approach, since the use of differential analysis can lead to significant errors in the solution due to the presence of experimental noise in the source data. Identification of required parameters was carried out by minimizing the functional proposed in defining the variation constant (pre-exponential factor), by using a add-in MS Excel "Solver", implementing the Generalized Reduced Gradient Algorithm for optimizing nonlinear problems.

Comparative analysis of the results of solving to the solid state reaction on the mechanism Avrami–Erofeev with known published data showed them more than a good coincidence.

In this paper we propose a new method to identify the kinetic parameters of chemical reactions, allowing a one stage identify all kinetic parameters of the solid state reaction. Within the framework the proposed approach is possible to obtain general and more accurate solutions of the formal chemical kinetics described by differential equations with respect to the reaction rate for an extended type of values defining parameters – for example, for the reactions of fractional order. The algorithm method is focused on the implementation of tools spreadsheet MS Excel – software installed on almost all educational, domestic, laboratory PCs.

Key words: the kinetic parameters, the rate constant, solid-phase reaction, the reaction order, MS Excel Solver

Методы термического анализа были развиты в прошлом веке, но и в настоящее время являются незаменимым аналитическим инструментом в области химии, физики, металлургии, медицины, анализе параметров высокоэнергетических материалов [1, 2].

Аналитический инструментарий и термический анализ являются основой идентификации кинетических параметров твердофазных реакций при использовании достаточно малых твердых образцов материалов. Одним из наиболее распространенных и широко используемых методов в этой области является термогравиметрический анализ (ТГА), который обычно используется для измерения массы материала вследствие разложения, окисления или потери газообразных включений в зависимости от повышения температуры. Наиболее типичными приложениями ТГА являются исследования кинетики реакции и механизмов разложения.

Предлагаемый подход базируется на интегральном методе [3], поскольку наличие экспериментального шума в исходных данных при использовании дифференциального анализа может приводить к существенным ошибкам идентификации параметров, а предварительное сглаживание данных само по себе вносит дополнительную ошибку.

Для интерпретации результатов термогравиметрического анализа обработка данных эксперимента (таблица $\{T_i, \alpha_i\}$, $i = 0, \dots, N$) проводится на основе уравнения, описывающего степень завершенности реакции α [1]

$$\frac{d\alpha}{dt} = A f(\alpha, p_{fi}) e^{-E/T}, \quad E = E_a/R, \quad A = \text{const}, \quad R = 8.3144621 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad (*)$$

где t – время, $f(\alpha, p_{fi})$ – модель твердофазной реакции, p_{fi} – параметры реакции.

Зависимость скорости реакции в уравнении (*) от температуры T описывается формой Аррениуса по параметру E_a – энергии активации.

Предполагая темп нагрева $\beta = T'_t$ исследуемого материала локально-линейным, переменную времени t между соседними измерениями можно заменить на температуру T : $\alpha'_t = \alpha'_T T'_t = \beta \alpha'_T$. Интегрированием уравнения (*) можно получить N зависимостей

$$\sum_{i=1}^{i=j} \beta_i I_{\alpha_i} = A_j \cdot I_{T_j}, \quad I_{\alpha_i} = \int_{\alpha_{i-1}}^{\alpha_i} \frac{d\alpha}{f(\alpha, p_{fi})}, \quad I_{T_j} = \int_{T_0}^{T_j} e^{z-E/T} dT, \\ \beta_i = T_{i+1} - T_i, \quad j = 1, \dots, N.$$

Суть предлагаемого метода идентификации параметров A , p_{fi} и E_a заключается в подборе таких их значений, при которых функционал $\mathcal{F}$, определяющий разброс вычисляемой константы A , достигает минимума на всем поле параметров и данных

$$\mathcal{F} = \min_{p_{fi}, E_a = var} \left\{ \frac{1}{AN} \sqrt{\sum_j (A_j - \bar{A})^2} \right\}, \quad \bar{A} = \frac{\sum_j A_j}{N}, \quad A_j = \frac{I_{T_j}}{\sum_{i=1}^{i=j} \beta_i I_{\alpha_i}}.$$

В докладе представлены результаты идентификации кинетических параметров для ряда механизмов твердофазных реакций. На рисунке представлен скриншот MS Excel анализа данных для исследованной в работе [1] реакции типа $\alpha'_T = A(1 - \alpha)^n \exp(-E/T)$. Серым цветом выделены исходные данные. Расхождение параметров n и E расчетных и приведенных в монографии [1] данных составляет менее 0,01 %.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1		T, K	α	$\sum \beta_i I_{\alpha_i}$	I_{T_j}	$A_i \cdot 10^{-9}$			
2		400	0,03177						
3		410	0,06740	0,039	0,0013	300,00			
4		420	0,13369	0,118	0,0039	299,96			
5		430	0,24365	0,274	0,0091	299,97		$E/R =$	12027,4
6		440	0,39894	0,573	0,0191	299,97		$n =$	1,66650
7		450	0,57706	1,129	0,0377	299,95		$\mathcal{F} =$	0,00035
8		460	0,73851	2,135	0,0712	299,94			
9		470	0,85531	3,909	0,1303	299,93			
10		480	0,92594	6,971	0,2322	300,23		$E_a =$	100001
11		490	0,96354	12,105	0,4037	299,84		$\bar{A} =$	299,98

Рис. Скриншот листа анализа данных

Таким образом, в данной работе предложен новый метод идентификации кинетических параметров химических реакций, позволяющий в одноэтапном расчете идентифицировать все кинетические параметры твердофазной реакции. В рамках предложенного подхода возможно получение общих и более точных решений задач формальной химической кинетики, описываемых дифференциальными уравнениями относительно скорости реакции, для расширенного типа значений определяющих параметров – например, для реакций дробных порядков. Алгоритм метода ориентирован на реализацию инструментарием электронных таблиц MS Excel – программном обеспечении, установленном практически на всех учебных, домашних, лабораторных персональных компьютерах. Изучение электронных таблиц включено в образовательные программы по информатике.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», соглашение № 14.578.21.0034, уникальный идентификатор ПНИ RFMEFI57814X0034 и по Программе повышения конкурентоспособности ТГУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Список литературы

1. James E. House. Principles of Chemical Kinetics / 2nd ed. Illinois State University and Illinois Wesleyan University. Academic Press, 2007. 336 p.
2. Han Y., T. Li, and K. Saito. Comprehensive method based on model free method and IKP method for evaluating kinetic parameters of solid state reactions // Journal of computational chemistry. 2012. Vol.33. P. 2516–2525.
3. Бондарчук С.С., Бондарчук И.С., Курзина И.А.. Методология решения задач физической химии инструментом SOLVER MS EXCEL // Высшее образование сегодня. 2014. №9. С. 22–24.

References

1. James E. House. Principles of Chemical Kinetics / 2nd ed. Illinois State University and Illinois Wesleyan University. Academic Press, 2007. 336 p.
2. Han Y., T. Li, and K. Saito. Comprehensive method based on model free method and IKP method for evaluating kinetic parameters of solid state reactions // Journal of computational chemistry. 2012. Vol.33. P. 2516–2525.
3. S.S. Bondarchuk, S.S. Bondarchuk, I.A. Kurzina. Metodologiya resheniya zadach fizicheskoi khimii instrumentom SOLVER MS EXCEL // Vysshee obrazovanie segodnya. 2014. No. 9. S. 22–24.

УДК 546.05'62'41

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Ботвина Татьяна Михайловна, магистрант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: shaldyata@mail.ru

Селюнина Лилия Александровна, канд. хим. наук, старший преподаватель кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: SeluninaL@sibmail.com

Актуальность работы обусловлена широким спектром применения люминофоров на основе алюмината кальция, полученного золь-гель методом, который в настоящее время приобретает все большую популярность, благодаря возможности контролировать фазовый состав, размер частиц и другие параметры, оказывающие благоприятное воздействие на люминесцентные свойства конечного материала.

Цель работы заключается в исследовании влияния условий синтеза на люминесцентные свойства алюмината кальция, активированного ионами Eu^{3+} .

Методы исследования: термический анализ (ТА), рентгенофазовый анализ (РФА), растровая электронная микроскопия (РЭМ), спектрофлуориметрический анализ.

Результаты: получили однофазный моноалюминат кальция. Зависимость кристаллической структуры и люминесцентных свойств конечного продукта от соотношения исходных реагентов исследовали путем добавления двукратного избытка лимонной кислоты и удаления этиленгликоля из реакционной смеси. Варьирование условий термической обработки осуществляли увеличением температуры отжига прекурсора от 900 до 1000 °С. Формирование кристаллического алюмината кальция начинается при температуре выше 880 °С. При температуре 900 °С образец, полученный из прекурсора с двукратным избытком лимонной кислоты без добавления этиленгликоля, состоит из гексагонального алюмината кальция, увеличение температуры отжига до 1000 °С приводит к полиморфному переходу в устойчивую моноклинную модификацию. В остальных случаях при 900 °С формируется орторомбический алюминат кальция, не изменяющийся с повышением температуры. Ион европия в алюминате кальция находится в степени окисления +3. Максимальное излучение наблюдается при 616 и 588 нм, что соответствует красной части спектра. Введение избытка лимонной кислоты и этиленгликоля приводит к улучшению разрешения полос излучения.

Ключевые слова: алюминат кальция, золь-гель технология, кристаллическая структура, люминофор, РЗЭ.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF LUMINESCENT PROPERTIES OF CALCIUM ALUMINATE PREPARED BY SOL-GEL TECHNOLOGY

Tatyana M. Botvina, undergraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: shaldyata@mail.ru

Liliya A. Selyunina, Ph.D., Assistant of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: SeluninaL@sibmail.com

Relevance of work is connected with a wide range of application of phosphors based on calcium aluminate prepared by sol-gel method. This method is becoming more popular at the moment, due to opportunity to control phase structure and the size of particles. These parameters have a beneficial effect on the luminescent properties of the final material.

The aim of the study was to investigate the influence of conditions of synthesis on the luminescence properties of calcium aluminate doped with Eu^{3+} .

The methods used in the study: thermal analysis (TA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), spectrofluorimetric analysis.

The results: we have synthesized single-phase calcium monoaluminate. We have investigated the dependence of the crystal structure and the luminescent properties of the final product from ratio of the starting reagents. For this purpose we have added double excess of citric acid and have deleted the ethylene glycol from the reaction mixture. We have increased temperature of annealing of a precursor from 900 to 1000 °C for investigating of conditions of heat treatment. Formation of the crystalline calcium aluminate begins at a temperature above 880°C. A sample obtained from a precursor with a double excess of citric acid without the glycol consists of hexagonal calcium aluminate at a temperature of 900 °C. When we increased annealing temperature to 1000 °C there was a polymorphic transition of hexagonal modification to the stable monoclinic one. In the other case, an orthorhombic calcium aluminate was formed at 900 °C. The structure did not change with increasing temperature. The ion of europium was in oxidation level +3 in calcium aluminate. The maximum emission was observed at 616 and 588 nm, which corresponds to the red part of the spectrum. Addition of an excess of citric acid and ethylene glycol led to an improvement in resolution of the emission bands.

Key words: calcium aluminate, sol-gel technology, phosphor, crystal structure, REE.

Алюминат кальция, активированный ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), имеет множество областей применения, однако наиболее широко его используют в оптической промышленности. В настоящее время для получения неорганических веществ, большую популярность приобрел золь-гель синтез, который позволяет получать материалы с заданными свойствами, путем варьирования исходных параметров синтеза, таких как – соотношение исходных компонентов, условия температурной обработки прекурсора, различные способы охлаждения отожженного образца. Возникновение люминесцентных свойств обусловлено образованием в кристаллической решетке алюмината кальция дефектов, за счет внедрения редкоземельных элементов – активаторов[1]. Для увеличения интенсивности свечения необходима однородная и монофазная основа люминофора. Данная работа посвящена синтезу алюмината кальция, активированного ионами РЗЭ золь-гель методом и исследованию люминесцентных свойств полученных продуктов.

Для синтеза алюмината кальция использовали: нонагидрат нитрата алюминия (Al^{3+}), тетрагидрат нитрата кальция (Ca^{2+}), моногидрат лимонной кислоты (H_4Cit) и этиленгликоль (Eg). Зависимость кристаллической структуры и люминесцентных свойств конечного продукта от соотношения исходных реагентов исследовали путем добавления двукратного избытка лимонной кислоты и удаления этиленгликоля из реакционной смеси. Для высушивания геля использовали микроволновое воздействие мощностью 360 Вт. На основании данных термического анализа, для получения кристаллического алюмината кальция, полученный прекурсор отжигали в муфельной печи при 900 и 1000 °C в течение 3 часов со скоростью нагрева 5 °C/мин.

Идентификацию фазового состава образцов проводили методом РФА. Дифрактограммы образца, синтезированного с добавлением этиленгликоля, и образец без

этиленгликоля, содержащий стехиометрическое количество исходных компонентов, идентичны. Формирование кристаллической структуры начинается выше 880 °С. При данной температуре образцы представляют собой орторомбический алюминат кальция, отжиг при 1000 °С не приводит к изменениям в фазовой структуре. Введение двукратного избытка лимонной кислоты при 900 °С способствует формированию алюмината кальция гексагональной модификации, которая с увеличением температуры отжига переходит в моноклинную, являющуюся более устойчивой.

Влияние исходных компонентов и температуры отжига на морфологию поверхности оценивали с использованием РЭМ. Полученные данные показали, что образцы, отожженные при 1000 °С представляют собой агломераты округлой формы с равномерным распределением частиц по размерам.

Для синтеза люминофора необходимую навеску оксида европия(III) растворяли в концентрированной азотной кислоте при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке и добавляли к исходным смесям на стадии приготовления раствора. После 1,5 часового перемешивания высушивали с использованием микроволновой обработки при 360 Вт и отжигали при 1000 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин.

Люминесцентные свойства алюмината кальция, активированного ионами европия, исследовали на спектрофлуориметре (рис. 1). Ион европия в алюминате кальция находится в степени окисления +3. Максимальное излучение наблюдается при 616 и 588 нм, что соответствует красной части спектра. Образец, содержащий одновременно избыток лимонной кислоты и этиленгликоль имеет лучшее разрешение полос излучения (рис.1, г).

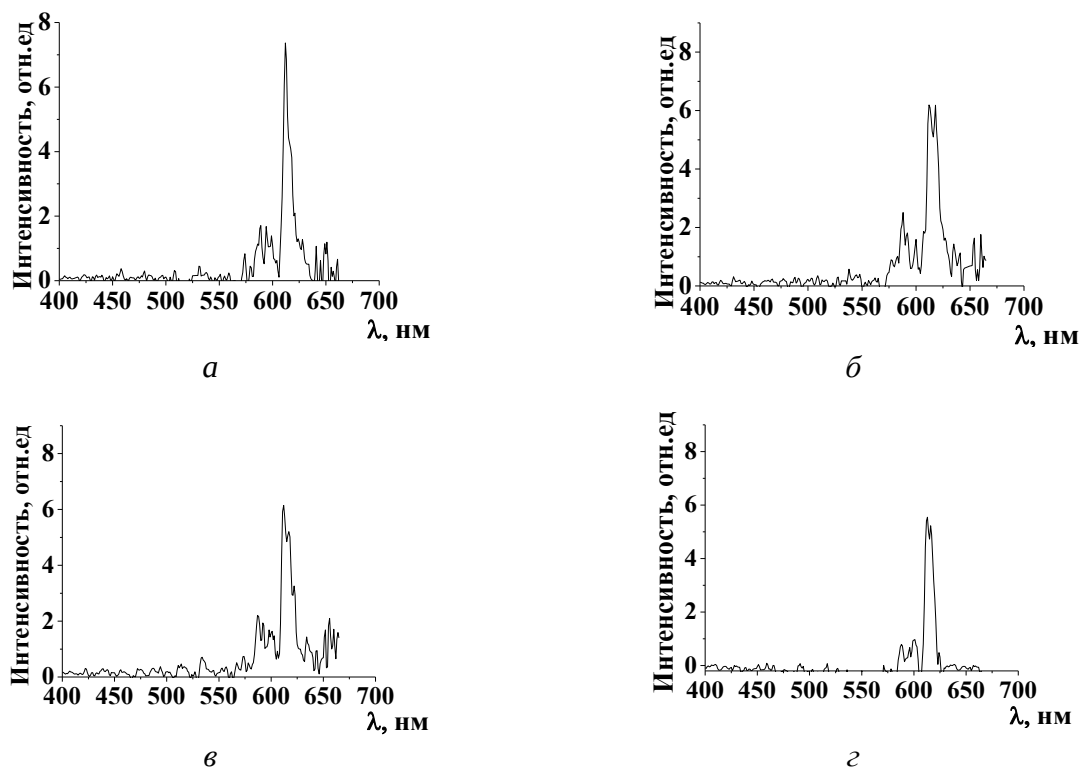


Рис. 1. Спектры люминесценции $\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4$, полученного при мольном соотношении $\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+}:\text{H}_4\text{Cit}:\text{Eg}$ равном: а) 1 : 2 : 3 : 0; б) 1 : 2 : 3 : 1,5; в) 1 : 2 : 6 : 0; г) 1 : 2 : 6 : 1,5

Таким образом, в работе получили однофазный моноалюминат кальция с использованием золь-гель технологии. Температура отжига оказывает влияние на кристаллическую структуру алюмината кальция, полученного из прекурсора с введением двукратного избытка лимонной кислоты. В остальных случаях увеличение температуры отжига приводит лишь к увеличению степени сформированности частиц. Ион европия

входит в структуру алюмината кальция в степени окисления +3. Максимальное излучение при 616 и 588 нм соответствует красной части спектра. Введение избытка лимонной кислоты и этиленгликоля приводит к улучшению разрешения полос излучения.

Список литературы

1. Казанкин О.Н. Неорганические люминофоры. / О.Н. Казанкин, Л.Я. Марковский, И.А. Миронов. М.: Изд-во «Химия», 1975. 192 с.

References

1. Kazankin O.N. Neorganicheskie lyuminofovy. / O.N. Kazankin, L.Ya. Markovskiy, I.A. Mironov. M.: Izd-vo «Khimiya», 1975. 192 s.

УДК 547.022

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИЭФИРОВ МОЛОЧНОЙ И ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТ

Ботвин Владимир Викторович, магистрант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: botvinilo1991@gmail.com

Огнева Надежда Сергеевна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: ognewan@mail.ru

Гордеева Ольга Сергеевна, аспирант кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: kratelya@mail.ru

Филимошкин Анатолий Георгиевич, д-р хим. наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: filag05@rambler.ru

Ежегодно в России и в мире растёт количество публикаций в области биоразлагаемых полимеров и сополимеров на основе молочной и гликолевой кислот. Однако, наряду с этим, практически отсутствуют исследования, посвященные вопросам синтеза и физико-химических свойств мономеров – лактида и гликолида, из которых получают высокомолекулярные полилактид и полигликолид. Целью работы является квантово-химическая визуализация молекул молочной и гликолевой кислот, олигомеров и циклических диэфиров на их основе для объёмного представления геометрии и прогнозирования механизма циклизации олигомеров оксикарбоновых кислот. Компьютерное моделирование проводили с помощью программного пакета HyperChem Professional 8.0, который оказался полезным для достижения цели. Получены данные о длинах химических связей, величинах валентных углов и зарядах на атомах димеров молочной и гликолевой кислот, лактида и гликолида. Данные позволили построить гипотезы механизма молекулярной циклизации.

Ключевые слова: оксикарбоновые кислоты, лактид, гликолид, компьютерная визуализация, органический синтез, молекулярная циклизация.

QUANTUM-CHEMICAL VISUALIZATION OF LACTIC AND GLYCOLIC CYCLIC DIESTERS

Vladimir V. Botvin, undergraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: botvinilo1991@gmail.com

Nadezhda S. Ogneva, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: ognewan@mail.ru

Olga S. Gordeeva, postgraduate student, Department of Physical and Colloid Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia,

E-mail: kratelya@mail.ru

Anatoliy G. Filimoshkin, D.Sc., Professor, Department of High Molecular Compounds and Petrochemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: filag05@rambler.ru

The number of published works in the field of biodegradable polymers and copolymers based on lactic and glycolic acids increase in Russia and all over the world every year. However, there are practically no investigations devoted to the synthesis and physicochemical properties of monomers such as lactide and glycolide to be the initial substances for production of high molecular polylactide and polyglycolide. The goal of this work is the quantum-chemical visualization of lactic and glycolic acids, oligomers and cyclic diesters for spatial representation (geometry) of these molecules and prediction of the cyclization mechanism of oligomers of the above hydroxycarboxylic acids. Computer simulation is carried out using HyperChem Professional 8.0 software, which turned out to be quite useful to achieve the goal. In the course of the work the data on the bond lengths, on the valence angles and the charges on the atoms of both lactic and glycolic acids dimers (lactide and glycolide) are obtained, which allowed us to construct a hypothesis of the mechanism of molecular cyclization.

Key words: hydroxycarboxylic acids, lactide, glycolide, computer visualization, organic synthesis, molecular cyclization

Прошло более 40 лет с такого момента, как в 1970-ых годах вследствие нефтяного кризиса, возник интерес к биоразлагаемым материалам, которые производят из возобновляемого сырья. Однако количество исследований в данной области в настоящее время ежегодно растёт. Одним из направлений, вызывающим по-прежнему интерес, остается то, которое связано с биоразлагаемыми на основе молочной и гликолевой кислот полимерами. Полилактид (ПЛА), полигликолид (ПГЛ) и их сополимеры (СПГЛ) нашли широкое применение в медицине и пищевой промышленности. Их используют для создания шовного материала, в качестве полимерной матрицы композитов с неорганическими наполнителями, предназначенных для замены костной ткани, как оболочку лекарств пролонгированного действия, в качестве упаковочных материалов. ПЛА применяют для создания биоразлагаемых посуды и различного назначения пленки [1].

Наряду с большим количеством работ, посвященных ПЛА и СПГЛ, практически отсутствуют работы, касающиеся собственно процессов получения олигомеров гликолевой и молочной кислот, механизма синтеза лактида и гликолида. Для разработки подходов к решению этих вопросов на первом этапе провели квантово-химическую визуализацию молекул гликолевой и молочной кислот, их олигомеров, гликолида и лактида (цель работы). Это позволяет осуществить прогнозирование механизма реакции циклизации, раскрытие которого чрезвычайно важно для управления всеми процессами, имеющими отношение к проблеме синтеза циклических диэфиров и их полимеризации по ионным механизмам.

Построение молекул выполняли в программном пакете HyperChem Professional 8.0. Оптимизированные модели молекул димеров и циклических диэфиров гликолевой и молочной кислот представлены на рис. 1 и 2, а их молекулярно-геометрические параметры – в табл.



Рис.1. Визуализированные модели димеров молочной (ДМК) (а) и гликолевой (ДГК) (б) кислот

Достаточный отрицательный заряд на атомах кислорода гидроксильных групп молочной и гликолевой кислот свидетельствует в пользу возможной при циклизации

нуклеофильной атаки кислорода гидроксильной группы положительно заряженного атома углерода следующей карбонильной группы (табл.).

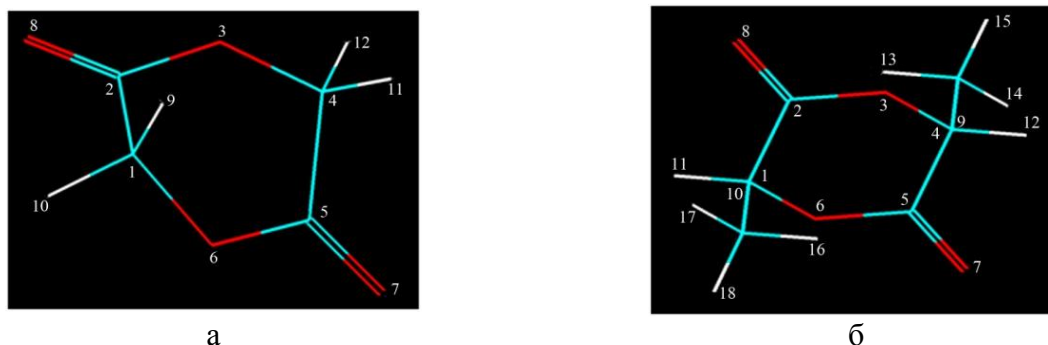


Рис.2. Модели молекул гликолида (а) и лактида (б)

Длины связей, валентные углы и заряды на атомах димеров молочной и гликолевой кислот

Валентный угол, град				Длина связи, Å				Заряд, отн.ед.		
ДМК	№	ДГК	№	ДМК	№	ДГК	№	ДМК	ДГК	№
110,4	1-2-3.	110,3	1-2-3.	1,4	1-2	1,40	1-2	-0,286	-0,289	1
108,9	2-3-4.	116,8	2-3-4.	1,52	2-3	1,52	2-3	0,089	0,062	2
118,5	3-4-5.	123,1	3-4-5.	1,34	3-4	1,35	3-4	0,371	0,305	3
111,4	4-5-6.	109,2	4-5-6.	1,41	4-5	1,41	4-5	-0,254	-0,225	4
110,5	5-6-7.	111,1	5-6-7.	1,52	5-6	1,52	5-6	0,107	0,009	5
122,7	7-6-8.	122,5	7-6-9.	1,33	6-7	1,33	6-7	0,358	0,036	6
126,9	5-6-8.	126,5	5-6-9.	1,2	6-8	1,21	3-8	-0,319	-0,316	7
125,1	4-3-9.	120,9	4-3-8.	1,2	3-9	1,21	6-9	-0,357	-0,307	8
124,8	2-3-9.	122,3	2-3-8.	1,54	5-10			-0,333	-0,351	9
112,2	6-5-10.			1,53	2-11			-0,134		10
105,8	4-5-10.							-0,161		11
111,2	3-2-11.									
108,6	1-2-11.									

Согласно результатам визуализации, молекулы циклических диэфиров могут находиться по аналогии с циклогексаном в двух конформациях – «кресла» или «ванны», что должно сказываться на их реакционной способности в реакциях ионного полиприсоединения.

Выводы:

1) в результате квантово-химической визуализации молекул молочной и гликолевой кислот, димеров той и другой кислот, а также их циклических диэфиров получены данные о длинах связей, о валентных углах и зарядах на атомах. Визуализация позволила создать объемные образы мономеров;

2) на основании рассчитанных зарядов, длин связей, валентных и диэдральных углов сделано предположение о механизме циклизации, реализующимся за счет нуклеофильной атаки атома кислорода гидроксильной группы димера положительно заряженного атома углерода карбонильной группы;

3) молекулы циклических диэфиров существуют в конформациях «кресла» и «ванны», равновесное количество которых может быть рассчитано другими методами и сопоставлено с выходами полимеров при катионной полимеризации диэфиров, что позволит провести оптимизацию условий полимеризации лактида и гликолида в присутствии кислот Льюиса для получения высокомолекулярных полилактида и полигликолида.

Список литературы

1. Lasprilla A. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices/ A. Lasprilla, G. Martinez, B. Lunelli et al // Biotechnology Advances. 2012. Vol. 30. P. 321–328.

References

1. Lasprilla A. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices/ A. Lasprilla, G. Martinez, B. Lunelli et al // Biotechnology Advances. 2012. Vol. 30. P. 321–328.

УДК 544.013

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ Y – Fe – Co – O

Брюзгина Анна Владимировна, студент, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ИЕН, Департамент «Химический факультет», 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: anna.bryuzgina@mail.ru

Урсова Анастасия Сергеевна, ассистент кафедры физической химии, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институт Естественных Наук, Департамент «Химический факультет», 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: anastasiyapodzorova@yandex.ru

Черепанов Владимир Александрович, д-р хим. наук, профессор кафедры физической химии, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ИЕН, Департамент «Химический факультет», 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: v.a.cherepanov@urfu

Актуальность работы обусловлена тем, что соединения с перовскитоподобной структурой в настоящее время вызывают повышенный интерес, благодаря уникальным физико-химическим свойствам, таким как высокотемпературная сверхпроводимость, смешанная электронно-ионная проводимость и др. [1, 2]. Для успешной эксплуатации соединений $ABO_{3\pm\delta}$ необходимы знания о методах получения, термодинамической стабильности и физико-химических свойствах подобных соединений.

На протяжении последнего десятилетия сложные оксиды $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ изучались, вследствие того что они обладают интересными магнитными свойствами и структурными изменениями. Также в системе Y – Fe – Co – O внимание многих исследователей привлекает иттриевый гранат состава $Y_3Fe_5O_{12-\delta}$ [3]. В литературе показано, что исследуемые оксиды обладают каталитической активностью для комплексного окисления углеводородов и могут использоваться в качестве катализаторов горения, датчиков и в качестве твердых электролитов. [4]

Цель работы: заключалась в изучении фазовых равновесий и физико-химических свойств индивидуальных фаз в системе Y – Fe – Co – O.

Методы исследования. По стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям синтезированы сложные оксиды. Аттестация образцов проводилась с использованием метода рентгенографического анализа на дифрактометре Дрон-6 и Inel Equinox 3000 в CuK_{α} излучении. Уточнение параметров и структуры проводилось с помощью полнопрофильный анализа Ритвелда в программе “Fullprof 2008”; Кислородная нестехиометрия изучалась методом термогравиметрического анализа ($298 \leq T, K \leq 1373$, $P_{O_2} = 0,21$ атм) с использованием термовесов STA 409 PC фирмы Netzsch GmbH.

Результаты: Сделан первичный изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы Y – Fe – Co – O при 1373 К на воздухе. Определены границы существования твердых растворов $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ при 1373 К на воздухе.

Получена зависимость относительной кислородной нестехиометрии $YFe_{0,55}Co_{0,45}O_{3-\delta}$ от температуры на воздухе.

Ключевые слова: фазовая диаграмма; синтез; кристаллическая структура; перовскит; твердый раствор.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPLEX OXIDES IN THE Y – Fe – Co – O SYSTEM

Anna V. Bryuzgina, student, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, Institute of Natural Sciences, Chemistry Department, 19, Mira Street, Ekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: anna.bryuzgina@mail.ru

Anastasia S. Urusova, Assistant of the Department of Physical Chemistry, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, Institute of Natural Sciences, Chemistry Department, 19, Mira Street, Ekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: anastasiyapodzorova@yandex.ru

Vladimir A. Cherepanov, D.Sc., Professor, Department of Physical Chemistry, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, Institute of Natural Sciences, Chemistry Department, 19, Mira Street, Ekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: v.a.cherepanov@urfu

Relevance of the work is due to the fact that compounds with perovskite structure associated with increased interest, and the unique physical and chemical properties, such as high-temperature superconductivity, mixed electronic-ionic conductivity at the present time. [1-2].

The complex oxides $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ was intensively studied to exhibit an unusual variety of magnetic properties and structural changes at last decade. Another representative of the Y – Fe – Co – O system that attracts attention of many researchers is $Y_3Fe_5O_{12-\delta}$ [3]. Investigating materials are also known to be catalytically active for the complex oxidation of hydrocarbons and as combustion catalysts, as well as being used as sensors and as solid electrolytes.[4]

The main aim of the study: study of phase equilibria and physical-chemical properties of individual phases in the Y – Fe – Co – O system.

The methods used in the study: The samples were prepared using a conventional ceramic and glycerol–nitrate techniques. All samples for the structural examination were quenched from 1373 K (cooling rate about 500 K/h) in air. X-ray diffraction of powder samples was performed at room temperature using diffractometer DRON-6 in $CuK\alpha$ radiation ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). The structural parameters were refined by the Rietveld profile method using the Fullprof-2008 package. The changes of oxygen content in the single phase complex oxides were measured by TGA method (STA 409PC, Netzsch GmbH).

The results: Projection of isobaric isothermal phase diagram of the Y – Fe – Co – O system at 1373 K in air was built; The boundaries of the existence $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ of solid solutions were determined at 1373 K in air; The temperature dependence of the oxygen non–stoichiometry of $YFe_{0.55}Co_{0.45}O_{3-\delta}$ oxide was obtained in air.

Key words: phase diagram; synthesis; crystal structure; perovskite; solid solution.

Изучение фазовых равновесий в системе Y – Fe – Co – O проводили при 1373 K на воздухе. Для этого было синтезировано 46 образца с различным соотношением металлических компонентов данной системе было, из них в указанных условиях получено 18 однофазных, не однофазных – 28.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в изучаемой системе образуется четыре ряда твёрдых растворов: твёрдые растворы на основе CoO , на основе Fe_2O_3 , на основе $CoFe_2O_4$ и на основе феррита иттрия ($YFeO_{3-\delta}$). В табл. представлены параметры элементарных ячеек и объема индивидуальных фаз, образующихся в данной системе.

Параметры элементарных ячеек и объема индивидуальных фаз в системе Y – Fe – Co – O

состав	пр.гр.	параметры эл.ячейки, Å			V, (Å) ³
		a	b	c	
$YFeO_{3-\delta}$	<i>Pnma</i>	5,586	7,594	5,275	223,806
$CoFe_2O_4$	<i>Fd3m</i>	8,389	8,389	8,389	590,273
$Y_3Fe_5O_{12-\delta}$	<i>Ia3d</i>	12,363	12,363	12,363	1889,547

В данной работе подробно был изучен ряд на основе феррита иттрия $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$. Дифрактограммы образцов были проиндексированы в рамках

орторомбической ячейки, пространственная группа $Pnma$. В качестве примера на рисунке 1 представлены рентгенографические данные для $YFeO_{3-\delta}$.

По результатам РФА установлено, что однофазные сложные оксиды $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ образуются в интервале составов $0 \leq x < 0,45$. Установлено, что замещение железа на кобальт привело к образованию твёрдых растворов состава $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ с $0 \leq x \leq 0,45$.

Показано, что увеличение содержания кобальта в $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ приводит к монотонному уменьшению параметров и объёма ячеек, что можно объяснить размерным эффектом.

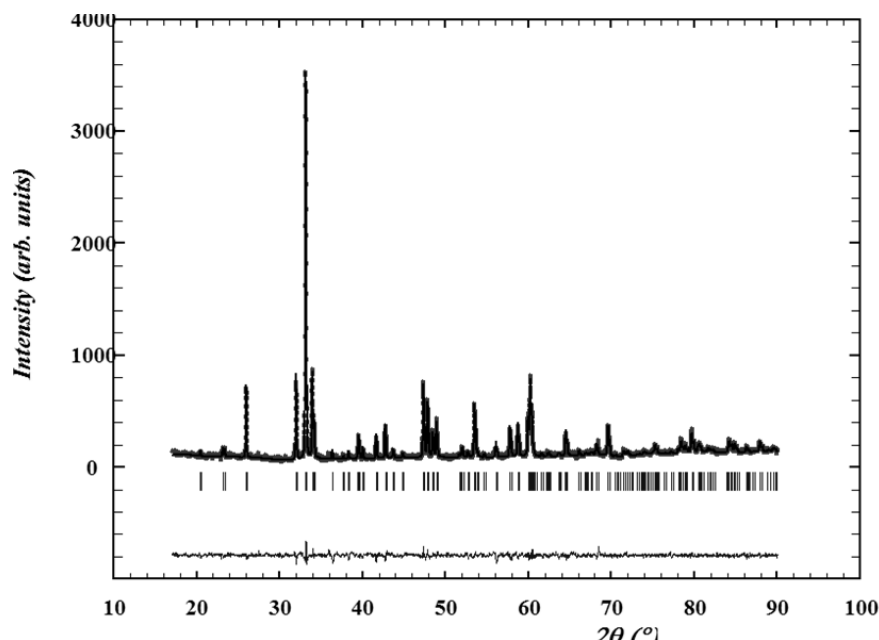


Рис. 1. Рентгенографические данные для $YFeO_{3-\delta}$, обработанные по методу Ритвелда: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром

Методом высокотемпературной термогравиметрии (ТГ) получены зависимости содержания кислорода от температуры в $YFe_{0,55}Co_{0,45}O_{3-\delta}$.

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы: в изучаемых условиях диаграмма состояния $Y - Fe - Co - O$ была разбита на 8 фазовых полей; изучены свойства ряда твердых растворов $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$.

Список литературы

1. Kim J.-H. $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ oxides as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / J.-H. Kim, A. Manthiram // J. Electrochem. Soc. 2008. Vol. 155. P. 385–390.
2. Zhang K. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs / K. Zhang, L. Ge., R. Ran // Acta Materialia. 2008. Vol. 56. P. 4876–4889.
3. Aono H. New heat generation material in AC magnetic field for $Y_3Fe_5O_{12-\delta}$ based powder material synthesized by reverse coprecipitation method / K. Moritani, T. Naohara, T. Maehara, H. Hirazawa, Y. Watanabe // Mater. Letters. 2011. Vol. 65. P. 1454–1465.
4. Bhat M. Swift heavy ion irradiation effects on structural and magnetic characteristics of $RFeO_3$ ($R = Er, Ho$ and Y) crystals / M. Bhat, B. Kaur, R. Kumar, P.A. Joy, S.D. Kulkarni, K.K. Bamzai, P.N. Kotru, B.M. Wanklyn // Nucl. Instr. & Meth. in Ph. Res. 2006. Vol. 243. P. 134–142.

УДК 546.865-31

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ФОСФОРНОСУРЬМЯНОЙ И СЕРОФОСФОРНОСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТ

Бурмистров Владимир Александрович, д-р физ.-мат. наук, профессор, декан химического факультета, заведующий кафедрой химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет, химический факультет, 454001, Россия, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129, E-mail: burmistrov@csu.ru

Аббасова Анастасия Александровна, студент, Челябинский государственный университет, химический факультет, 454001, Россия, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129, E-mail: 890583@mail.ru

Актуальность работы обусловлена ограниченным количеством информации о способах получения и свойствах фосфорносурьмяной и серофосфорносурьмяной кислот. Несмотря на многочисленные исследования, не решенными остаются вопросы относительно состава и структуры фосфорносурьмяной кислоты, так как единой точки зрения по этой теме нет. Не выяснено ранее, как влияет предыстория на конечный продукт, на ионообменные свойства фосфорносурьмяной и серофосфорносурьмяной кислоты.

Цель работы: заключается в разработке методики получения катионитов полисурьмяной кислоты с известным составом и структурой.

Методы исследования: метод Лоренца, рентгеноструктурный и дериватографический анализ, метод ИК-спектроскопии.

Результаты: разработан метод синтеза фосфорносурьмяной и серофосфорносурьмяной кислот. Впервые в процессе работы учитывалось содержание фосфора перешедшего в твердую фазу.

Ключевые слова: фосфорносурьмяная кислота, фосфорносурьмяный катионит, фосфат сурьмы, серофосфорносурьмяная кислота, серофосфорносурьмяной катионит, производные сурьмяной кислоты, твердые растворы, структура типа пирохлора.

STUDY OF THE COMPOSITION AND STRUCTURE AND PHOSPHOANTIMONIC SULFURPHOSPHOANTIMONIC ACIDS

Vladimir A. Burmistrov, D.Sc., Professor, Dean of the Faculty of Chemistry, Head of the Department of Solid State Chemistry and nanoprocesses, Chelyabinsk State University, Chemistry Department, 129, Brothers Kashirinykh Street, Chelyabinsk, 454001, Russia, E-mail: burmistrov@csu.ru

Anastasia A. Abbasova, student, Chelyabinsk State University, Chemistry Department, 129, Brothers Kashirinykh Street, Chelyabinsk, 454001, Russia, E-mail: 890583@mail.ru

Relevance of the work is stipulated by the limited amount of information about the properties of phosphoantimonic and sulfurphosphoantimonic acids and the ways of their obtaining. In spite of the numerous studies, unresolved questions remain concerning the composition and structure of phosphoantimonic acid because a single point of view on this subject does not exist. It was not explored formerly how the background influences the final product, the ion-exchange properties of phosphoantimonic and sulfurphosphoantimonic acids.

The main aim of the study is to develop a technique for obtaining of polyantimonic acid cation exchangers with the known composition and structure.

The methods used in the study are the following: Lorentz's method, X-ray diffraction method, derivatografic analysis and IR spectroscopy method.

The results are the following: a method of phosphoantimonic and sulfurphosphoantimonic acids' synthesis was developed. In the process of research the content of phosphorus in the solid phase was considered for the first time.

Key words: phosphoantimonic acid, phosphoantimonic cation, phosphate antimony, sulfurphosphoantimonic acid, sulfurphosphoantimonic cation, antimony acid derivatives, solid solutions, the structure of pyrochlore.

Полисурьмяная кислота (ПСК) является хорошим ионообменником и протонным проводником. Улучшить эти свойства можно введением в состав катионита ионов фосфора или серы, увеличивающих кислотные свойства соединений [1]. Однако в литературе данные о способах допирования ПСК и структуре катионитов не многочисленны.

В связи с этим целью работы явилось, разработка методики получения фосфорносурьмяной (ФСК) и серофосфорносурьмяной (СФСК) кислот с известным составом и структурой.

Методика получения ФСК и СФСК состояла в следующем:

На первой стадии было проведено окисление ионов сурьмы в растворе HCl и SbCl_3 азотной кислотой до SbCl_5 . В полученный раствор добавляли фосфорную и азотную кислоты и проводили гидролиз горячей водой. При получении СФСК добавляли смесь HNO_3 и H_2SO_4 . В три образца была добавлена гидроокись аммония и получены аммониевые формы ФСК и СФСК.

На второй стадии, полученные гели подвергали старению в течение двух дней. После чего полученный осадок отфильтровывали и отделяли на центрифуге, а маточный раствор проверяли на наличие фосфора, весовым методом Лоренца. По разнице введенного фосфора и не прореагировавшего было определено содержание фосфора перешедшего в твердую фазу. Во всех образцах его содержание превышает 80% от введенного в процессе опыта. По данной методике были получены ФСК и СФСК с соотношением $\text{Sb/P} = 3/2$ и $\text{Sb/P} = 1/2$.

Из данных рентгеновского анализа следует, что аммониевая форма ФСК с соотношением $\text{Sb/P} = 3/2$ имеет кристаллическую структуру типа пирохлора (рис. 1).

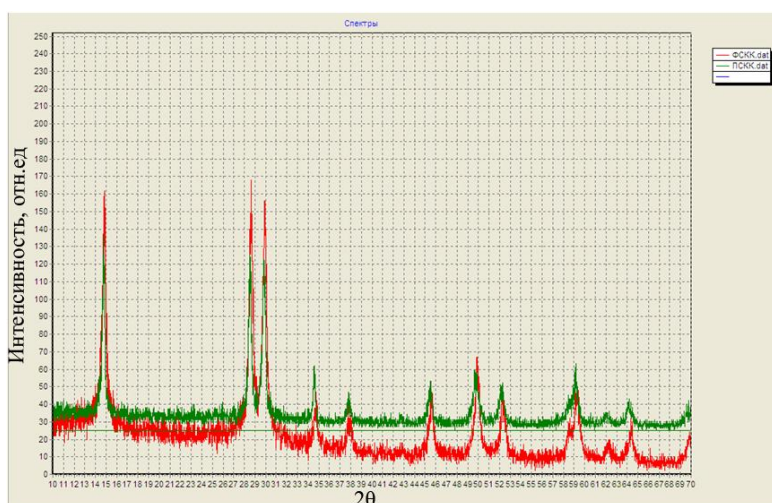


Рис.1. Сравнение спектров полисурьмяной кристаллической кислоты (ПСКК) [2] и фосфорносурьмяной кристаллической кислоты (ФСКК)

Согласно данным дериватографического исследования полученные кислоты отличаются по устойчивости к действию температуры. Наибольшая потеря массы 24 % наблюдается у образца ФСК с соотношением $\text{Sb/P} = 3/2$, полученного обычным способом без введения гидроокиси аммония и серной кислоты. Наименьшую потерю массы 4,9 % имеет образец СФСК с соотношением $\text{Sb/P} = 1/2$.

На полученных ИК-спектрах всех образцов присутствуют линии поглощения валентных и деформационных колебаний OH^- групп. В спектрах образцов ФСКК (рис. 2) линии $[\text{PO}]^{3+}$ (780 см^{-1}) в спектрах СФСК (рис. 3) $[\text{PO}]^{3+}$, $[\text{HSO}_3]^-$ (1038 см^{-1}), $[\text{SO}]^{2+}$ (650 см^{-1}) групп, а в аммониевых формах дополнительно линии $[\text{NH}_4]^+$ групп.

Проведенные исследования позволили предложить модель структуры ФСК и СФСК. Так ионы Sb^{5+} и P^{5+} статистически располагаются в 16с позициях, анионы O^{2-} в 48f, сульфат группировки и NH_4^+ в 8b, H_3O^+ в 16d позициях кристаллической структуры типа пирохлора пр. гр. симм. $Fd3m$.

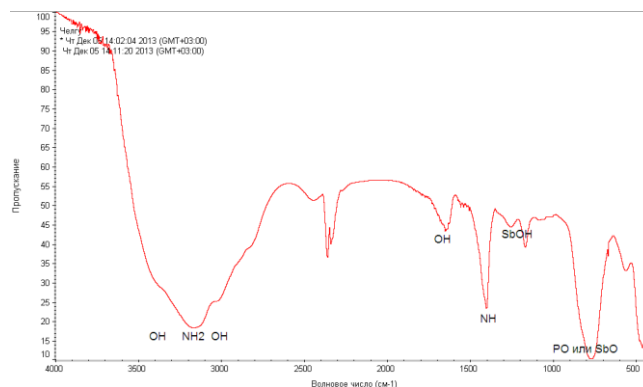


Рис.2. ИК-спектр ФСКК

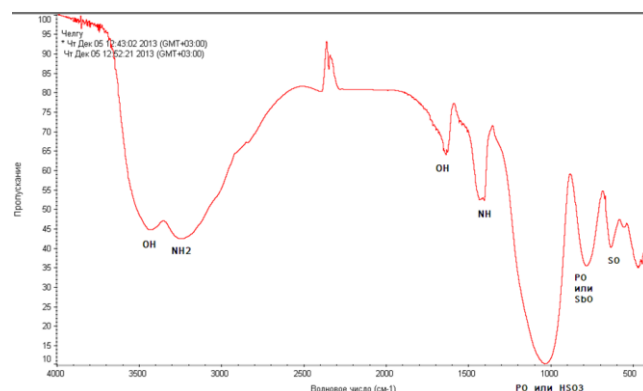


Рис.3. ИК-спектр серофосфорносурьмяной кислоты (СФСК)

По данной работе можно сделать следующие выводы:

1. разработан метод синтеза фосфорносурьмяной и серофосфорносурьмяной кислот, впервые в процессе работы учитывалось содержание фосфора перешедшего в твердую фазу. Установлено что введение гидроокиси аммония и смеси азотной и серной кислот влияет на структуру, состав и термическую устойчивость полученных кислот;
- 2) синтезирована фосфорносурьмяная кислота, с соотношением Sb/P $3/2$ и $1/2$. Показано, что фосфорносурьмяная кислота с соотношением Sb/P $3/2$ синтезированная при добавлении гидроокиси аммония имеет кристаллическую структуру пирохлора. А фосфорносурьмяная кислота с соотношением Sb/P $1/2$ рентгеноаморфная.

Список литературы

1. Белинская Ф.А. Катиониты на основе соединений сурьмы / Ф.А. Белинская, Е.А. Матерова, Э.А. Милицина // Неорганические ионообменные материалы: Межвуз. сб. под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1974. С. 1904–1936.
2. Бурмистров В.А. Структура, ионный обмен и протонная проводимость полисурьмяной кристаллической кислоты: монография / В.А. Бурмистров. Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2010. 247 с.

References

1. Belinskaya F.A. Kationity na osnove soedineniy surmy / F.A. Belinskaya, E.A. Materova, E.A. Militsina // Neorganicheskie ionoobmennye materialy: Mezhvuz. sb. pod. red. akad. B.P. Nikolskogo. L., Izd-vo Leningr. un-ta, 1974. S. 1904–1936.
2. Burmistrov V.A. Struktura, ionnyy obmen i protonnaya provodimost polisurmyanoy kristallicheskoy kisloty: monografiya / V.A. Burmistrov. Chelyabinsk: Izd-vo Chelyab. gos. un-ta, 2010. 247 s.

УДК 547.495+547.772.1

СИНТЕЗ НОВЫХ 1,3-ДИАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛОВ С КАРБАМАТНОЙ ФУНКЦИЕЙ

Великородов Анатолий Валериевич, д-р хим. наук, профессор кафедры органической и фармацевтической химии, Астраханский государственный университет, химический факультет, 414000, Россия, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1, E-mail: avelikorodov@mail.ru

Ионова Валентина Александровна, аспирант, Астраханский государственный университет, химический факультет, 414000, Россия, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1, E-mail: org@asu.edu.ru

Актуальность работы обусловлена тем, что пиразол и его разнообразные производные обладают широким спектром биологической активности. В то же время синтетические подходы к 3,5-диарилзамещенным пиразолам с карбаматной группой разработаны в недостаточной степени.

Цель работы: заключалась в изучении границ применимости ранее предложенного метода синтеза 3,5-диарилзамещенных пиразолов с использованием ацетофенонов с карбаматной функцией, а также других гидразинов.

Методы исследования: ИК, ЯМР ^1H спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ, тонко-слойная хроматография.

Результаты: установлено, что *one-pot* реакция метил N-(4-ацетилфенил)карбамата с оксихлоридом фосфора в диметилформамиде, а затем с семикарбазидом (или тиосемикарбазидом, 2-гидразино-1,3-бензотиазолом) в присутствии водного раствора гидрокарбоната натрия приводит к образованию соответствующих 3,5-диарилзамещенных пиразолов с хорошими выходами

Ключевые слова: ароматические карбаматы, 3,5-диарилзамещенные пиразолы, реакция Вильсмейера-Хаака, нуклеофильное присоединение.

SYNTHESIS OF NEW 1,3-DIARYLSUBSTITUTED PYRAZOLES WITH CARBAMATE FUNCTION

Anatolyi V. Velikorodov, D.Sc., Professor of Department of Organic and Pharmaceutical Chemistry, Astrakhan State University, Chemistry Department, 1, Shaumyana area, Astrakhan, 414000, Russia, E-mail: avelikorodov@mail.ru

Valentina A. Ionova, postgraduate student, Astrakhan State University, Chemistry Department, 1, Shaumyana area, Astrakhan, 414000, Russia, E-mail: org@asu.edu.ru

Relevance of the work due to the fact, that aromatic and heterocyclic carbamates have a broad spectrum of biological activity. At the same time synthetic approaches to 3,5-diarylsubstituted pyrazole with carbamate group developed sufficiently.

The main aim of the study: examination of the applicability limits previously proposed method for the synthesis of 3,5-diaryl substituted pyrazoles using acetophenones with carbamate function as well as other hydrazines.

The methods used in the study: IR, NMR ^1H spectroscopy, mass-spectrometry, elemental analysis, thin-layer chromatography.

The results: it is founded that *one-pot* reaction of methyl N-(4-acetylphenyl)carbamate with phosphorus oxychloride in dimethylformamide and then with semicarbazide (or thiosemicarbazide, 2-hydrazino-1,3-benzothiazole) in the presence of an aqueous solution of sodium bicarbonate leads to the formation of the corresponding 3,5-diarylsubstituted pyrazoles with good yields.

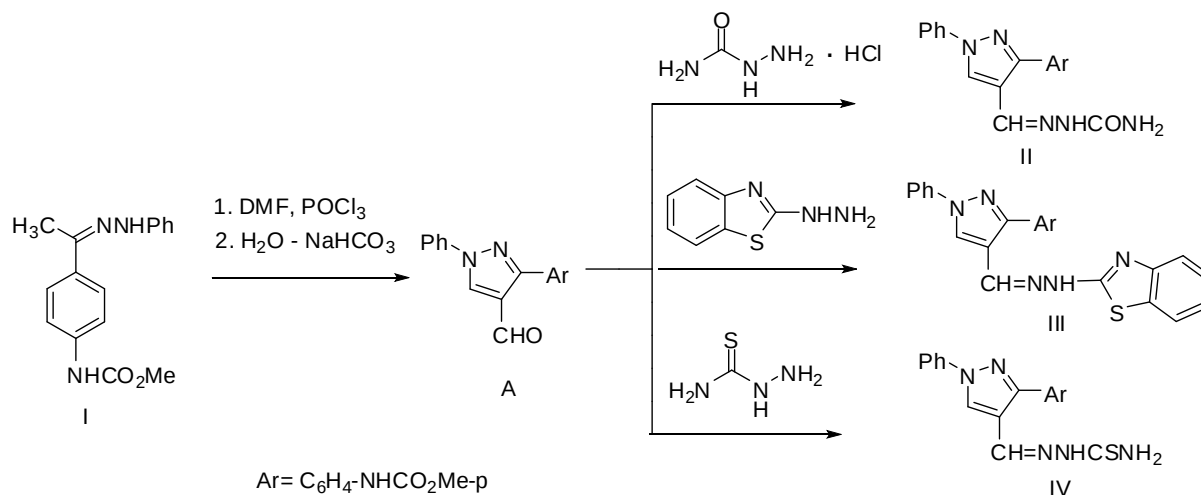
Key words: arylcarbamates, pyrazoles, Vilsmeier-Haack reaction, nucleophile addition – elimination.

Пиразол и его многочисленные производные обладают широким спектром биологической активности. Они нашли применение в качестве фармацевтических препаратов и гербицидов. Производные пиразола проявляют противовоспалительную [1], жаропонижающую [2], противомикробную, противовирусную [3], противосудорожную [4], противоопухолевую и цитотоксическую активность [5]. В этой связи синтез новых их производных, обладающих потенциальной биологической активностью, представляет значительный интерес.

В развитие исследований по синтезу новых азаетероциклов с карбаматной функцией нами изучены *one-pot* реакции фенилгидразона метил N-(4-ацетилфенил)карбамата (I) в

производные пиразола (II–IV). Процесс осуществляли путем выдержки смеси соединения I с оксихлоридом фосфора в ДМФА при 50–60 °С в течение 5–6 ч, а затем после охлаждения реакционную массу выливали в ледяную воду, содержащую гидрокарбонат натрия и гидрохлорид семикарбазона. Смесь выдерживали при перемешивании в течение 8 ч и образовавшийся кристаллический продукт отфильтровывали, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из этанола. В аналогичные превращения были введены тиосемикарбазид и 2-гидразино-1,3-бензотиазол.

На основании изучения структуры полученных соединений методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии установлено, что данная последовательность превращений приводит к образованию соответствующих производных 1,3-диарилпиразола (II–IV) с выходами 75–87 %.



Реакция, вероятно, протекает через промежуточное образование пиразол-4-карбальдегида А, который, в свою очередь, образуется по реакции Вильсмейера-Хаака из соответствующей иминиевой соли [6]. Вовлечение фенилгидразонов с карбаматной функцией расширяет библиотеку биологически активных 1,3-диарилзамещенных пиразолов. Полученные соединения обладают значительным потенциалом биологической активности, поскольку семикарбазоны, как было показано ранее проявляют антиконвульсантное действие и низкую гепатотоксичность [7]. Кроме того, различными исследователями изучается взаимодействие ДНК с тиосемикарбазонами [8]. Производные гидразонов проявляют антимикробную [9], антиконвульсантную [10] и противотуберкулезную [11] активности.

Список литературы

1. Tewari A.K., Mishra A. Synthesis and anti-inflammatory activities of N4,N5-disubstituted-3-methyl-1H-pyrazolo[3,4-c]pyridazines / A.K. Tewari, A. Mishra // Bioorg. Med. Chem. 2001. Vol. 9. P. 715–718.
2. Wiley R.H., Wiley P. Pyrazolones, Pyrazolidones and Derivatives. John Wiley and Sons: New York, 1964.
3. Janus S.L., Magdif A.Z., Erik B.P., Claus N. Synthesis of triazenopyrazole derivatives as potential inhibitors of HIV-1 / S.L. Janus, A.Z. Magdif, B.P. Erik, N. Claus // Monatsh. Chem. 1999. Vol. 130. P. 1167–1174.
4. Michon V., Du Penhoat C.H., Tombret F., Gillardin J.M., Lepagez F., Berthon L. Preparation, structural analysis and anticonvulsant activity of 3- and 5-aminopyrazole N-benzoyl derivatives / V. Michon, C. H. Du Penhoat, F. Tombret, J. M. Gillardin, F. Lepagez, L. Berthon // Eur. J. Med. Chem. 1995. P. 147–155.
5. Park H. J., Lee K., Park S., Ahn B., Lee J. C., Cho H. Y., Lee K. I. Identification of antitumor activity of pyrazole oxime ethers / H. J. Park, K. Lee, S. Park, B. Ahn, J. C. Lee, H. Y. Cho, K. I. Lee // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2005. Vol. 15. P. 3307–3312.
6. Pundeer R. One-Pot Synthesis of Some New Semicarbazone, Thiosemicarbazone, and Hydrazone Derivatives of 1-Phenyl-3-Arylpyrazole-4-Carboxaldehyde from Acetophenone Phenylhydrazones Using Vilsmeier–Haack Reagent / R. Pundeer, P. Ranjan, K. Pannu, O. Prakash // Synth. Commun. 2008. Vol. 39, Is.2. P. 31–324.

7. Yogeeswari P. Discovery of N-(2,6-Dimethylphenyl) substituted Semicarbazones as Anticonvulsants: Hybrid Pharmacophore-based design / P. Yogeeswari, D. Sriram, R. Thirumurugan, J.V. Reghavendran, K. Sudhan, P.R. Kumar, J. Stables // Biorg. Med. Chem. 2006. Vol. 14. P. 3106–3112.
8. Bal T. Synthesis, characterisation and cytotoxic properties of the. N1. , N4. -diarylidene-S-methyl-thiosemicarbazone chelates with Fe(III) and Ni(II) / T. Bal, B. Atasever, Z. Solakoglu, S.E. Kuruca, B. Wkiiseven // Eur. J. Med. Chem. 2007. Vol. 42, No 2. P. 161–167.
9. Loncle C. Synthesis and antifungal activity of cholesterol - hydrazone derivatives / C. Loncle, J.M. Brunel, M. Dherbomez, Y. Letourneux // Eur. J. Med. Chem. 2004. Vol. 39. P. 1067–1071.
10. Kuchukguzel S.G. Synthesis and biological activities of diflunisal hydrazone–hydrazones / S.G. Kuchukguzel, A. Mazi, F. Sahin, S. Ozturk, J.P. Stables // Eur. J. Med. Chem. 2003. Vol. 38. P. 1005–1013.
11. Patole J. Structural chemistry and in vitro antitubercular activity of acetylpyridine benzoyl hydrazone and its copper complex against Mycobacterium smegmatis / J. Patole, U. Sandbhor, S. Padhye, D.N. Deobagkar, C.E. Arison, A. Powell // Biorg. Med. Chem. Lett. 2003. Vol. 13. P. 51–55.

УДК 544.032.736+546.742

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ФОРМИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ НА ВЫСОКОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ

Воропай Александр Николаевич, инженер-исследователь, Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, пр. Советский, 18,
E-mail: aleksvorop@mail.ru

Пугачев Валерий Михайлович, канд. хим. наук, доцент кафедры химии твердого тела, Кемеровский государственный университет, химический факультет, 650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6,
E-mail: vm1707@mail.ru

Самаров Александр Владимирович, канд. хим. наук, науч. сотр., Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, пр. Советский, 18, E-mail: barnakov@rambler.ru

Захаров Юрий Александрович, чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой химии твердого тела, Кемеровский государственный университет, химический факультет, 650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6, E-mail: zaharov@kemsu.ru

Актуальность работы обусловлена тем, что гидроксиды и оксиды переходных металлов, нанесенные на поверхность электропроводящих подложек, в последнее время приобретают большую популярность в связи с их высокими электродными свойствами (удельная емкость, удельная мощность, циклируемость).

Цель работы: получение наноструктурированных композитов, на основе высокопористых углеродных матриц, содержащих в качестве активного вещества наноразмерный гидроксид никеля. Исследование факторов влияющих на размеры кристаллитов гидроксида никеля, а также на параметры пористой структуры композитов.

Методы исследования: рентгенофазовый анализ, метод низкотемпературной адсорбции азота при 77 К.

Результаты: проведена оценка размеров кристаллитов гидроксида никеля; определены параметры пористой структуры композитов и матриц.

Ключевые слова: наноструктурированные композиты, гидроксид никеля, пористый углерод.

RESEARCH OF THE FACTORS AFFECTING THE FORMATION OF PARTICLES $\text{Ni}(\text{OH})_2$ IN A HIGHLY POROUS CARBON SUPPORT

Aleksander N. Voropay, Research Engineer, Institute of Coal Chemistry and Material Science, 18, Sovetskii Avenue, Kemerovo, 650000, Russia, E-mail: aleksvorop@mail.ru

Valery M. Pugachev, Ph.D., Associate Professor of Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University, Chemistry Department, 6, Krasnaya Street, Kemerovo, 650043, Russia, E-mail: vm1707@mail.ru

Aleksander V. Samarov, Ph.D., Researcher, Institute of Coal Chemistry and Material Science, 18, Sovetskii Avenue, Kemerovo, 650000, Russia, E-mail: doran@ngs.ru

Yuri A. Zakharov, Corresponding Member of RAS, D. Sc., Head of Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University, Chemistry Department, 6, Krasnaya Street, Kemerovo, 650043, Russia, E-mail: zaharov@kemsu.ru

Relevance of the work hydroxides and oxides of transition metals deposited on the surface of the electrically conductive substrate is an important task because these composites have high electrode properties (specific capacitance, power density, cyclability)

The main aim of the study: to obtain nanostructured composites on the basis of highly porous carbon matrix containing the nano-sized nickel hydroxide. We investigate factors influencing the crystallite size of nickel hydroxide and the parameters of the porous structure of the composite.

The methods used in the study: X-ray, method for low-temperature nitrogen adsorption at 77 K

The results: assessed the crystallite size of nickel hydroxide; defined parameters of the porous structure and matrix composites

Key words: nanostructured composites, nickel hydroxide, porous carbon.

Гидроксид никеля уже более 100 лет является классическим электродным материалом для $\text{Ni}-\text{Cd}$ и $\text{Ni}-\text{Fe}$ аккумуляторов, но развитие наноиндустрии позволило взглянуть на него по-новому. Как утверждает К. Watanabe с соавторами [1] $\text{Ni}(\text{OH})_2$ является отличным кандидатом для уменьшения размера его частиц, что должно привести к увеличению удельных емкости и мощности, а также значительно повысить его циклируемость. На сегодняшний день задача по получению наноразмерных кристаллитов гидроксидов или оксидов переходных металлов хорошо решается с использованием подложек, обладающих высокой величиной удельной поверхности и хорошей проводимостью. В числе первых кандидатов на эту должность стал графен, за его высокую теоретическую площадь поверхности ($2700 \text{ м}^2/\text{г}$). Получаемый на сегодняшний день (по методу Хамерса) окисленный графен обладает низкой проводимостью и поэтому требует функционализации, как, например, в работе [2], где, модифицируя поверхность графена сульфидными группами и увеличивая за счет этого его проводимость получили электродный материал с емкостью до 1335 Ф/г (при плотности тока $2,8 \text{ А/г}$). Но такой материал обладает одним явным недостатком, он не имеет трехмерной структуры (каркаса) и потому агломерирует при нанесении его на подложку, что ухудшает транспорт электролита к поверхности активного вещества.

В данной работе используется материал с условным названием Kemerit, обладающий высокой величиной удельной поверхности (до $1700 \text{ м}^2/\text{г}$ по методу DFT) и развитой пористостью (до $2,5 \text{ см}^3/\text{г}$ по методу DFT). Данный материал получен из смеси (1:1) гидрофинон/фурфурол методом высокотемпературной (1100°C) карбонизации и активации щелочью (KOH) в инертной атмосфере. При этом материал содержит около 8 масс, % кислорода, что несколько роднит его с окисленным графеном и является мезопористым (основная доля (около 95 % по объему) пор – мезопоры).

Осаждение гидроксида никеля проводилось из хлорида никеля (ЧДА) гидроксидом натрия (ЧДА) в присутствии пористого углеродного материала Kemerit.

Как показывают исследования гидроксид никеля покрывает поверхность углеродной матрицы пластинчатыми кристаллитами безводной модификации ($\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [3]), что

подтверждается анизометрией основных рефлексов (рис. 1) гидроксида и их положением, соответствующим стандарту PDF 140117.

Оценка размеров кристаллитов гидроксида никеля по соотношению Шеррера-Селякова [4] при аппроксимации рентгенографических профилей функцией Коши показывает, что размеры кристаллитов гидроксида никеля, сформированных на поверхности матрицы, зависят от величины ее удельной поверхности и концентрации гидроксида никеля в композите [5].

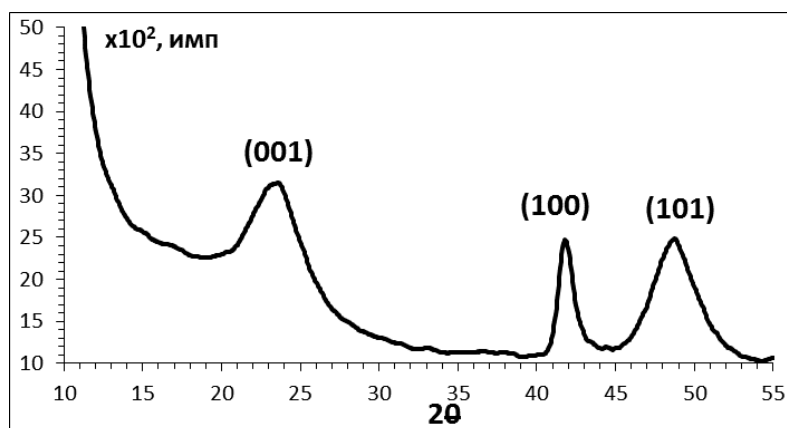


Рис. 1. Рентгенограмма $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Kemerit}$ композита, содержащего 40 масс.% $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Также было обнаружено, что реакционная среда резко уменьшает параметры пористой структуры (удельная поверхность, удельная пористость) композитов. Проведенные эксперименты по изучению влияния щелочной среды на параметры пористой структуры матрицы показали, что удельная поверхность и удельный объем пор матрицы, обработанной 5 М раствором гидроксида натрия в течение 30 мин и при температуре 80 °С, уменьшаются примерно в 3 раза в сравнении с исходной. Это логично связать с различными кислородными функциональными группами в матрице, которые реагируют с агрессивной реакционной средой и изменяют химический состав поверхности матрицы. Когда на поверхности матрицы осаждается гидроксид никеля он защищает ее от воздействия щелочи, что приводит к некоторому повышению параметров пористой структуры композита по сравнению с матрицей подвергнутой воздействию щелочной обработки (табл.). Данные в таблице определены по методу ВЖН и t-Plot и нормированы на массу углеродной матрицы в образце.

Объем и поверхность микропор (V_μ и S_μ в табл.) практически не изменяются, это может быть следствием того, что в микропорах скорее всего отсутствуют кислородные функциональные группы, как было отмечено в работе [6] и косвенно подтверждено в работе [7], где указывается, что удельная электрическая емкость микропор не зависит от вида используемого электролита и остается близкой к теоретически предсказанной для ДЭС (0,15...0,2 Ф/м²). Также в микропорах не происходит осаждение гидроксида никеля.

Параметры пористой структуры матрицы и композита

Образец	V (ВЖН), см ³ /г	S (ВЖН), м ² /г	V_μ , см ³ /г	S_μ , м ² /г
Kemerit	3,12	2017	0,12	206
Kemerit+NaOH 5 М р-р	1,01	667	0,10	202
$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Kemerit}$ 40 масс.%	1,43	1367	0,11	205

Выводы:

- 1) размеры кристаллитов гидроксида никеля возрастают с увеличением его концентрации в композите;
- 2) размеры кристаллитов гидроксида никеля уменьшаются (преимущественно вдоль направления 001) с увеличением удельной поверхности углеродной матрицы;
- 3) щелочная среда взаимодействует с кислородными группами на поверхности матрицы приводя к уменьшению измеряемых удельных характеристик пористой структуры композитов;
- 4) гидроксид, формируясь на поверхности матрицы защищает ее от воздействия агрессивной реакционной среды;
- 5) в микропорах осаждение не происходит, что видно из постоянства значений удельной площади поверхности и удельного объема пор микропор;
- 6) в микропорах практически отсутствуют кислородные функциональные группы.

Авторы работы выражают благодарность инженеру КемЦКП КемНЦ СО РАН, канд. хим. наук Маниной Т.С. и доценту кафедры ХТТ КемГУ, канд. хим. наук Якубику Д.Г. за измерения и расчет параметров пористой структуры; снс кафедры ХТТ КемГУ, к.ф.-м.н. Додонову В.Г. за рентгенографические измерения на малых углах.

Исследования в работе проведены с использованием оборудования КемЦКП КемНЦ СО РАН.

Список литературы

1. Watanabe, K. Physical and electrochemical characteristics of nickel hydroxide as a positive material for rechargeable alkaline batteries / K. Watanabe, T. Kikuoka, N. Kumagai // Journal of Applied Electrochemistry. 1995. Vol. 25. P. 219–226.
2. Hailiang Wang. Ni(OH)₂ Nanoplates Grown on Graphene as Advanced Electrochemical Pseudocapacitor Materials / Hailiang Wang, Hernan Sanchez Casalongue, Yongye Liang and Hongjie Dai // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. P. 7472–7477.
3. Patil U.M. Characterization of honeycomb-like “β-Ni(OH)₂” thin films synthesized by chemical bath deposition method and their supercapacitor application / U.M. Patil, K.V. Gurav, V.J. Fulari, C.D. Lokhande, Oh Shim Joo // Journal of Power Sources. 2009. Vol.188. P. 338–342.
4. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. М.: Наука, 1979. Т. 1. 384 с.
5. Zakharov, Yu.A. Nanostructured Composites Based on Porous Carbon Matrices Filled with Nickel Hydroxide Crystallites / Yu.A. Zakharov, Z.R. Ismagilov, V.M. Pugachev and etc. // Inorganic Materials. 2015. Vol. 51. P. 405–411.
6. Hang Shi. Activated carbons and double layer capacitance / Hang Shi // Electrochimica acta. 1996. Vol. 41. P. 1633–1639.
7. Gryglewicz, G. Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance / G. Gryglewicz, J. Machnikowski, E. Lorenc-Grabowska and etc. // Electrochimica Acta. 2005. Vol. 50. P. 1197–1206.

References

1. Watanabe, K. Physical and electrochemical characteristics of nickel hydroxide as a positive material for rechargeable alkaline batteries / K. Watanabe, T. Kikuoka, N. Kumagai // Journal of Applied Electrochemistry. 1995. Vol. 25. P. 219–226.
2. Hailiang Wang. Ni(OH)₂ Nanoplates Grown on Graphene as Advanced Electrochemical Pseudocapacitor Materials / Hailiang Wang, Hernan Sanchez Casalongue, Yongye Liang and Hongjie Dai // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. P. 7472–7477.
3. Patil U.M. Characterization of honeycomb-like “β-Ni(OH)₂” thin films synthesized by chemical bath deposition method and their supercapacitor application / U.M. Patil, K.V. Gurav, V.J. Fulari, C.D. Lokhande, Oh Shim Joo // Journal of Power Sources. 2009. Vol. 188. P. 338–342.
4. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. М.: Наука, 1979. Т. 1. 384 с.
5. Zakharov, Yu.A. Nanostructured Composites Based on Porous Carbon Matrices Filled with Nickel Hydroxide Crystallites / Yu.A. Zakharov, Z.R. Ismagilov, V.M. Pugachev and etc. // Inorganic Materials. 2015. Vol. 51. P. 405–411.
6. Hang Shi. Activated carbons and double layer capacitance / Hang Shi // Electrochimica acta. 1996. Vol. 41. P. 1633–1639.
7. Gryglewicz, G. Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance / G. Gryglewicz, J. Machnikowski, E. Lorenc-Grabowska and etc. // Electrochimica Acta. 2005. Vol. 50. P. 1197–1206.

УДК 544.72; 577.164; 547.96

АДСОРБЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА НАНОАЛМАЗЕ

Вострецова Екатерина Николаевна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: voka.96@mail.ru

Нам Анастасия Владимировна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: Nv.a@inbox.ru

Скорик Нина Алексеевна, канд. хим. наук, профессор кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: Skorikninaa@mail.ru

Актуальность исследования обусловлена тем, что в настоящее время многие наноматериалы используются для получения ассоциатов с биологически активными веществами. Образующиеся ассоциаты обладают высокой коллоидной устойчивостью, входящие в их состав ультрадисперсные алмазы (УДА) малотоксичны, в связи с чем ассоциаты могут применяться в медицинских целях.

Целью настоящего исследования является получение ассоциатов за счет адсорбции на УДА (марка УДА-СП) некоторых органических веществ – фолата лития и бычьего сывороточного альбумина (БСА).

При исследовании использованы методы рН-потенциометрии, спектро- и фотометрии.

В результате исследования было установлено, что изотермы сорбции фолата лития и БСА, полученные в интервале исходных концентраций компонентов $3,06 \cdot 10^{-2}$ – $1,02 \cdot 10^{-3}$ моль/л и 8–2 мг/мл соответственно, можно отнести к типу изотерм избыточной адсорбции. Максимальная величина адсорбции фолата лития и БСА в изученном интервале концентраций составляет 1.16 ммоль/г и 180 мг/г соответственно; при начальных концентрациях фолата лития $4,08 \cdot 10^{-3}$ – $6,12 \cdot 10^{-3}$ моль/л, его относительная адсорбция составляет ~ 91 %.

Образование ассоциатов фолата лития и белка с поверхностью УДА возможно за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий между функциональными группами фолата (–O–H, =C=O, =N–H) и белка с поверхностью наноалмаза, а также за счет электростатических взаимодействий между заряженной поверхностью наноалмаза и ионами, присутствующими в растворе фолата лития, а также заряженными участками белковой молекулы БСА.

Ключевые слова: адсорбция, фолат лития, БСА, изотерма, УДА.

ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS OF ORGANIC SUBSTANCES ON NANODIAMONDS

Ekaterina N Vostrethova, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: voka.96@mail.ru

Anastasiya V Nam, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: Nv.a@inbox.ru

Nina A. Skorik, Ph.D., Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia,
E-mail: skorikninaa@mail.ru

Relevance of the research is caused by that now many nanomaterials are used for receiving associates with biologically active agents. The formed associates possess high colloidal stability, the ultradispersed diamonds (UDD) have low toxicity, in this connection associates can be applied in the medical purposes.

The purpose of the real research is to obtain associates by adsorption on UDA (UDA-SP brand) of some organic substances – a folat of lithium and the bull serum albumine (BSA).

In the research were used such methods as pH-potentiometry, spectro- and photometry. As a result of research was established that the sorption's isotherms of folat of lithium and BSA, which were received in the range of initial components' concentration $3,06 \cdot 10^{-2}$ – $1,02 \cdot 10^{-3}$ mol/l and 8–2 mg/ml, it can be carried to type of isotherms of adsorption's excess. The maximum adsorption of BSA and lithium folate in the studied concentration range of 1.16 mmol/g and 180 mg / g; at an initial concentration of lithium folate $4,08 \cdot 10^{-3}$ – $6,12 \cdot 10^{-3}$ mol/l, it is the relative adsorption constitute ~ 91%.

Formation associates of lithium folate can be possible with the functional groups of folate (–O–H, =C=O, =N–H) and nanodiamond surface, it is connected with electrostatic interactions between the charged surface and nanodiamond ions,

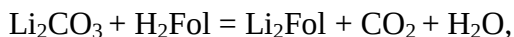
which is existed in the solution of lithium folate as well as portions of the protein molecule of BSA are charged in the solution.

Key words: adsorption, folate lithium, BSA, isotherm, UDD.

В настоящее время наноалмазы (НА) применяются в качестве эффективного сорбента крови и лимфы от ядовитых веществ, для определения больных клеток в организме применяют нанесение веществ-маркеров на поверхность наноалмаза. Многие наноматериалы используются для получения ассоциатов с биологически активными веществами. Для целевой доставки терапевтического средства в клетки в состав наночастиц включают, например, фолиевую кислоту $C_{19}H_{19}N_7O_6$ (H_2Fol), которая способна флуоресцировать. Так, в водной среде синтезированы гидрозоли нанозолота, стабилизированные фолатом натрия, которые потенциально могут использоваться для терапии онкологических заболеваний [1]; получены ассоциаты фолиевой кислоты с наночастицами серебра [2] и др. Фолиевая кислота использована для иммобилизации на полиуретановой матрице с целью дальнейшего создания материалов медицинского назначения. Бычий сывороточный альбумин (БСА) и другие белки используются в качестве модифицирующих агентов для придания различных свойств бионаноккомпозитам, которые перспективны для синтеза новых лекарств и других материалов. Такие комплексы обладают высокой коллоидной устойчивостью в сыворотке крови, а так же инертностью по отношению к клеточным элементам крови. Белки влияют на агрегативную устойчивость зольей наночастиц, например, наночастиц золота [3]. БСА – белок плазмы крови крупного рогатого скота представляет собой глобулу, состоящую из 607 аминокислот. Необходимо исследование адсорбентов, в том числе и НА, с целью выделения и утилизации из сточных вод ценного продукта – белка и для сорбционного концентрирования из растворов физиологически активных веществ для их аналитического определения (например, фолиевой кислоты).

В данной работе исследована адсорбция фолата лития и бычьего сывороточного альбумина на ультрадисперсном наноалмазе марки УДА–СП в статических условиях в интервале начальных концентраций компонентов $3,06 \cdot 10^{-2}$ – $1,02 \cdot 10^{-3}$ моль/л и 8–2 мг/мл соответственно (10 и 5 мл исходного адсорбата 5 ч встряхивали с 0,05 г наноалмаза).

Синтез фтолата лития проводили по реакции взаимодействия карбоната лития с фолиевой кислотой



высаливая затем соль из водного раствора (рН 7,8) спиртом. Хорошо фильтруемый гелеобразный осадок фолата лития промывали спиртом и сушили на воздухе (выход ~ 80 %). Состав соли $Li_2Fol \cdot 5 H_2O$ установлен термическим и термогравиметрическим методами, ИК спектры соли и кислоты подтверждают диссоциацию карбоксильных групп H_2Fol , сняты электронные спектры поглощения (ЭСП) фолата лития.

Определение равновесных концентраций в адсорбате проводили фотометрически: по поглощению фолат-аниона ($\lambda_{\text{эф}} = 490$ нм) и по поглощению при $\lambda_{\text{эф}} = 540$ нм окрашенного комплекса белка с ионами меди(II) в щелочной среде по методу Бенедикта.

Полученные изотермы сорбции БСА и фолата лития (рис. 1, 2) можно отнести к типу изотерм избыточной адсорбции. Наличие максимума на таких изотермах предполагает ассоциативный характер адсорбции, когда существует взаимодействие между молекулами в адсорбционном слое и взаимодействие между слоями. Максимальная адсорбция фолата лития, равная 1.16 ммоль/г, наблюдается в области его начальных концентраций $4,08 \cdot 10^{-3}$ – $6,12 \cdot 10^{-3}$ моль/л (относительная адсорбция составляет ~ 91 %), а максимальная адсорбция БСА составляет 180 мг/г.

Вследствие ионизации поверхностных функциональных групп адсорбента (или за счет избирательной адсорбции ионов из раствора) на поверхности частиц наноалмаза возникает заряд. Наличие поверхностного заряда влечет за собой электростатическое взаимодействие между заряженной поверхностью наноалмаза и ионами, присутствующими в растворе фолата

лития, а также заряженными участками белковой молекулы БСА. Это является одним из основных факторов, обуславливающих адсорбцию белка на адсорбенте. Но фиксирование частиц фолата лития и белка из раствора на сорбенте возможно и за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий между функциональными группами фолата ($-\text{O}-\text{H}$, $=\text{C}=\text{O}$, $=\text{N}-\text{H}$) и функциональными группами белка с поверхностью наноалмаза. Процесс адсорбции белка определяется, в основном, ионными, ван-дер-ваальсовыми, водородными и гидрофобными видами взаимодействий.

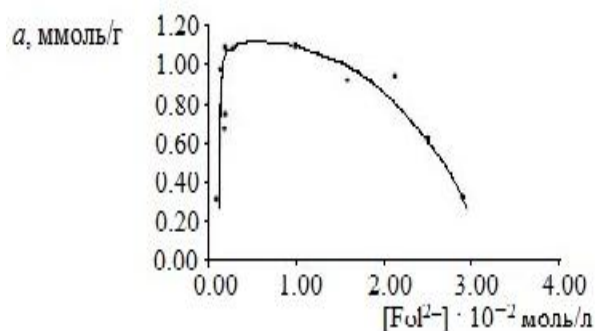


Рис. 1. Зависимость величины сорбции фолат-аниона от его равновесной концентрации в адсорбате

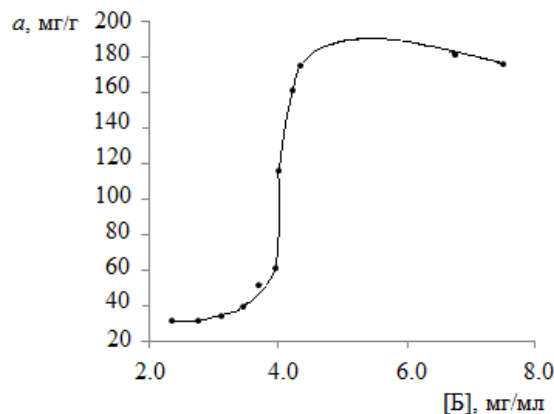


Рис. 2. Зависимость величины сорбции БСА от его равновесной концентрации в адсорбате

Для доказательства взаимодействия адсорбированных веществ с поверхностью УДА сняты ИК спектры адсорбента, адсорбируемых веществ и ассоциатов.

Исследование нами адсорбции БСА на различных адсорбентах показало, что его сорбция увеличивается в ряду: активированный уголь, УДА–СП, шихта (на ней адсорбируется выше 50 % от начального содержания белка в адсорбате).

Выводы

Полученные изотермы сорбции БСА и фолата лития можно отнести к типу изотерм избыточной адсорбции. Максимальная величина адсорбции фолата лития и БСА в изученном интервале концентраций составляет 1,16 ммоль/г и 180 мг/г соответственно.

Образование ассоциатов фолата лития и белка с поверхностью УДА возможно за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий между функциональными группами фолата и белка с поверхностью наноалмаза, а также за счет электростатических взаимодействий между заряженной поверхностью наноалмаза и ионами, присутствующими в растворе фолата лития, а также заряженными участками белковой молекулы БСА.

Список литературы

1. Милевич И. А. Получение и исследование гидрозолей золота, стабилизированных фолатом натрия // Вестник БГУ. Сер. 2. 2011. № 1. С. 30–33.
2. Абакшонов А. В. Адсорбция фолиевой кислоты с наночастицами серебра / Еремин А. Н., Агабеков В. Е. и др. // Росс. биотерапевтический журнал. 2013. Т. 12, № 2. С. 2.
3. Долинный А. И. О стабилизации гидрофобных золей золота бычьим сывороточным альбумином // Электронный журнал «Структура и динамика молекулярных систем». 2008. № 3. А. С. 416.

References

1. Milevich I. A. Polychenie i issledovanie gidrozoley zolota, stabilizirovannykh folatom natriya / Vorobeva S. A., Lesnikovich A. I. // Vest. BGU. Ser. 2. 2011. No 1. С. 30.
2. Abakshonok A. V. Adsorbtsiya folievoy kisloty s nanochastitsami serebra / Eremin A. N., Agabekov V. E. I dr. // Ross. Bioterapevticheskiy zhurnal. 2013. T. 12. No 2. С. 2.
3. Dolinnyy A.I. O stabilizatsii gidrofobnykh zoley zolota bychim syvorotochnym albumonom // Electronnyy zhurnal «Struktura i dinamika molekulyarnykh sistem». 2008. No 3. А. С. 416.

УДК 625.885.3

ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ, ПУТЕМ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ОБЪЕКТАМИ

Высоцкая Марина Алексеевна, канд. техн. наук, доцент кафедры автомобильных и железных дорог, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, транспортно-технологический институт, 308012, Россия, г. Белгород, ул. Костюкова 46, E-mail: roruri@rambler.ru
Русина Светлана Юрьевна, аспирант кафедры автомобильных и железных дорог, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, транспортно-технологический институт, 308012, Россия, г. Белгород, ул. Костюкова 46, E-mail: rusina.svetlan@yandex.ru

Актуальность работы обусловлена активно растущей популярностью модификаций строительных материалов углеродными нанотрубками (УНТ) (наномодификаторами). Этот метод позволяет создавать композиты нового поколения с улучшенными характеристиками, которые можно использовать для получения высокопрочных конструкционных, изоляционных и дорожно-строительных материалов.

Цель работы заключалась в оценке влияния различных УНТ на показатели свойств полимерно-битумных вяжущих (ПБВ), а также на рецептурные и технологические параметры их приготовления.

Методы исследования: ультразвуковое диспергирование совместно с тепловой обработкой, стандартные методы испытаний в соответствии с требованиями ГОСТ 52056-2003.

Результаты: подобраны оптимальные составы полимерно-битумных вяжущих, модифицированных различными УНТ, выявлены закономерности влияния различных наномодификаторов на свойства вяжущих.

Ключевые слова: одностенные и многостенные углеродные нанотрубки (ОУНТ и МУНТ), полимерно-битумное вяжущее, ультразвуковое диспергирование, наномодификация.

OBTAINING ORGANIC BINDERS OF THE NEW GENERATION, BY MODIFICATION OF CARBON NANO-OBJECTS

Marina A. Vysotskaya, Ph.D., Associate Professor of Department of roads and railways, Belgorod Shukhov State Technological University, transport-technological Institute, 46, Kostyukova str, Belgorod, 308012, Russia, E-mail: roruri@rambler.ru

Svetlana Yu. Rusina, student of Department of roads and railways Belgorod Shukhov State Technological University, transport-technological Institute, transport-technological Institute, 46, Kostyukova str, Belgorod, 308012, Russia, E-mail: rusina.svetlan@yandex.ru

Relevance of the work due to the growing popularity of modifications of construction materials carbon nanotubes (CNTS) (nanomodifiers). This method allows you to create a new generation composites with improved characteristics that can be used to obtain high-strength structural, insulation and construction materials.

The aim of the work was to assess the influence of different carbon nanotubes on the performance properties of polymer-bitumen binders (WSP), as well as prescription and technological parameters of their preparation.

Research methods: ultrasonic dispersion together with heat treatment, standard test methods in accordance with the requirements of GOST 52056-2003.

Results: the optimized compositions of polymer-bitumen binders modified with different CNTS, the regularities of the influence of different nanomodifiers on the properties of binders.

Key words: single-walled and multi-walled carbon nanotubes (swcn and Munt), polymer-asphalt binder, ultrasonic dispersion, nanomodification

Анализ российских и зарубежных публикаций [1–5] по теме исследований показал возможность использования множества нанообъектов для модификации различных органических вяжущих. Авторами в предыдущих публикациях [6, 7] установлено позитивное влияние ОУНТ, на показатели свойств полимерно-битумных вяжущих. Однако эффективность разработки оценивается не только с точки зрения приобретения модифицируемой композиции совокупности полезных свойств, но и ее стоимостью. В связи

с этим, а также с целью оценки влияния вида УНТ на свойства ПБВ была выполнена серия экспериментов.

В качестве нанообъектов исследовались одностенные и многостенные УНТ. С использованием указанных наномодификаторов были подобраны оптимальные составы ПБВ. Целью подбора составов было не только получить вяжущее соответствующее требованиям ГОСТ, но и подобрать такое соотношение компонентов, чтобы показатели свойств ПБВ в параллельных сериях, модифицированных ОУНТ и МУНТ, были близки между собой. В результате постановки эксперимента были получены составы, отличающиеся от контрольной серии вяжущих без наномодификации повышенной эластичностью, когезионной прочностью, теплостойкостью и пониженной хрупкостью. В процессе анализа полученных результатов было установлено, что:

- 1) использование УНТ в качестве модификатора позволяет сократить расход полимера при приготовлении ПБВ;
- 2) для распределения многостенных и одностенных УНТ в пластификаторе требуется различное время диспергирования системы;
- 3) для получения равнозначного эффекта от модификации ПБВ содержание многостенных УНТ должно быть увеличено;
- 4) образцы ПБВ с многостенными УНТ отличаются от образцов с одностенными УНТ уменьшением эластичности при 0 °С.

Список литературы

1. Королев, Е.В. Параметры ультразвука для гомогенизации дисперсных систем с наноразмерными модификаторами / Е.В. Королев, М.И. Кувшинова // Строительные материалы. 2010. № 9. С. 85–88.
2. Королев, Е.В. Эффективность физических воздействий для диспергирования наноразмерных модификаторов / Е.В. Королев, А.С. Иноземцев // Строительные материалы. 2012. № 4. С. 76–79.
3. Belin T., Epron F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review // Materials Science and Engineering B. 2005. Vol. 119, No2. P. 105–118.
4. Jorio A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. (Eds.) Carbon Nanotubes. Advanced Topics in the Synthesis, Structure // Properties and Applications (Topics in Applied Physics). Springer Berlin / Heidelberg. 2008. Vol. 111. 720 p.
5. Zhang J., Zhang L., Khabashesku V.N. et. al. Self-assembly of Sidewall Functionalized Singlewalled Carbon Nanotubes Investigated by Scanning Tunneling Microscopy // J. Phys. Chem.C. 2008. Vol. 112, No 31. P. 12321–12325.
6. Пат. 2496812РФ, МПК⁷, C08L95/00. Полимерно-битумное вяжущее и способ его получения // Высоцкая М.А., Русина С.Ю., Кузнецов Д.А. и др. ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» № 2012312640/03; заявл. 27.10.2013; опубл. 27.10.2013.
7. Vysotskaya M.A. Effective Nanomodified organic binders and composites based on them for the construction industry / Vysotskaya M.A. Rusina S.Y. // High-Tech in Chemical Engineering – 2014: Abstracts of XV International Scientific Conference. – М.: Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies. 2014. P. 327.

References

1. Королев, Е.В. Параметры ультразвука для гомогенизации дисперсных систем с наноразмерными модификаторами / Е.В. Королев, М.И. Кувшинова // Строительные материалы. 2010. № 9. С. 85–88.
2. Королев, Е.В. Эффективность физических воздействий для диспергирования наноразмерных модификаторов / Е.В. Королев, А.С. Иноземцев // Строительные материалы. 2012. № 4. С. 76–79.
3. Belin T., Epron F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review // Materials Science and Engineering B. 2005. Vol. 119, No2. P. 105–118.
4. Jorio A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. (Eds.) Carbon Nanotubes. Advanced Topics in the Synthesis, Structure // Properties and Applications (Topics in Applied Physics). Springer Berlin / Heidelberg. 2008. Vol. 111. 720 p.
5. Zhang J., Zhang L., Khabashesku V.N. et. al. Self-assembly of Sidewall Functionalized Singlewalled Carbon Nanotubes Investigated by Scanning Tunneling Microscopy // J. Phys. Chem.C. 2008. Vol. 112, No 31. P. 12321–12325.
6. Пат. 2496812РФ, МПК⁷, C08L95/00. Полимерно-битумное вяжущее и способ его получения // Высоцкая М.А., Русина С.Ю., Кузнецов Д.А. и др. ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» № 2012312640/03; заявл. 27.10.2013; опубл. 27.10.2013.

7. Vysotskaya M.A. Effective Nanomodified organic binders and composites based on them for the construction industry / Vysotskaya M.A. Rusina S.Y. // High-Tech in Chemical Engineering – 2014: Abstracts of XV International Scientific Conference. – M.: Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies. 2014. P. 327.

УДК 546.05'41'46'62

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ-МАГНИЯ $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$

Гавриленко Екатерина Артемьевна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: gavrilenko2470@gmail.com

Мишенина Людмила Николаевна, доцент кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: lnm@chem.tsu.ru

В настоящее время проблема энергосбережения и энергоэффективности является одной из основных в экономике большинства стран. Немалая доля энергетических затрат приходится на системы освещения, поэтому поиск альтернативных технических решений и их реализация, а также получение оптически активных материалов для светотехники представляют собой актуальную задачу для современной энергетики. Сложные алюминаты состава $\text{MMA}_{10}\text{O}_{17}$ (где М – Mg, Ca, Sr, Ba), активированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют собой люминофоры, имеющие положительные эксплуатационные характеристики. Данная работа посвящена изучению фазообразования при формировании алюмината состава $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, полученного с использованием золь-гель технологии.

Методы исследования: термический анализ (ТА) (синхронный термический анализатор NETZSCH STA 449C, скорость нагревания 5 °C/мин), рентгенофазовый анализ (РФА) (дифрактометр Rigaku MiniFlex 600, $\text{CuK}\alpha$ – излучение, диапазон углов 2θ 3...80°, скорость съемки 2°/мин), ИК-спектроскопия (Nicolet FTIR спектрометр), растровая электронная микроскопия (РЭМ) (электронный микроскоп Hitachi TM 3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ, в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка: $5 \cdot 10^{-2}$ Па; камера для образца: 30–50 Па) и микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) (электронный сканирующий микроскопа Hitachi TM 3000 с приставкой для энергодисперсионного анализа Quantax 70).

В результате работы установлено, что формирование алюмината кальция-магния происходит в несколько стадий (дегидратация прекурсора, горение с выделением продуктов распада органических соединений и зарождение кристаллической структуры при температурах выше 800 °C). В процессе синтеза было зарегистрировано изменение структуры и фазового состава: от аморфной фазы к гексагональной состава $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, образующейся при 1200 °C, с появлением промежуточных продуктов – магниевой шпинели и алюминатов различного состава.

Ключевые слова: золь-гель, гексаалюминаты, термический анализ, люминофоры.

SOL-GEL SYNTHESIS AND PHASE FORMATION OF CALCIUM MAGNESIUM ALUMINATE $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$

Ekaterina A. Gavrilenko, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: gavrilenko2470@gmail.com

Luydmila N. Mishenina, Ph.D., Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: lnm@chem.tsu.ru

Relevance of work: at present, the problems of energy saving and energy efficiency are the main in the economy of most countries. A large proportion of energy costs is accounted for the lighting system, so the search for alternative technical solutions and their realization, as well as the preparation of optically active materials for lighting represent actual problem for modern energy. Complex aluminates composition $\text{MMA}_{10}\text{O}_{17}$ (where М – Ca, Sr, Mg, Ba), activated with ions of rare earth elements are phosphors having positive performance. This work is devoted to the study of phase formation and the formation of $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, obtained by the sol-gel method.

The methods used in the study: thermal analysis (TA) (simultaneous thermal analyzer NETZSCH STA 449C, the heating rate of 5 K / min), X-ray diffraction (XRD) (diffractometer Rigaku MiniFlex 600 $\text{CuK}\alpha$ - radiation, 20 angle

range 3 ... 80 ° speed shooting 2 %/ min), infrared spectroscopy (Nicolet FTIR spectrometer), scanning electron microscopy (SEM) (Hitachi TM electron microscope at accelerating voltage of 15 kV while removing the charge from the sample (electron gun $5 \cdot 10^{-2}$ Pa, specimen chamber: 30–50 Pa) and X-ray microanalysis using Quantax 70 instrument).

The results: it was concluded that the formation of a magnesium calcium aluminate was in several stages (dehydration precursor to release combustion products of decomposition of organic compounds and nitrates nucleation and crystal structure at temperatures above 800 °C). During the synthesis the changing of phase composition has been detected from an amorphous phase to hexagonal structure of $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, formed at 1200 °C, with the appearance of intermediate products - magnesium aluminate spinel, and aluminate another composition.

Key words: sol-gel, hexaaluminates, thermal analysis, phosphors.

В последнее время интерес представляют сложные алюминаты состава $\text{MMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (M – Ca, Sr или Ba), активированные ионами редкоземельных элементов, находящие применение в плазменных мониторах в качестве люминофоров синего свечения. Для достижения оптимальных эксплуатационных свойств кристаллофоров должны быть достигнуты равномерность фазового состава, одинаковый размер кристаллитов и совершенство их формы, наличие оптимального количества дефектов с вакансиями в структуре оксидной матрицы алюмината. Поэтому изучение процессов их формирования и физико-химических свойств является актуальной задачей.

Для синтеза был выбран золь-гель метод ввиду множества преимуществ (в отличие от классического способа получения алюминатов – твердофазного) таких как соблюдение стехиометрии и гомогенности при синтезе соединений, сравнительно малые температуры получения, отсутствие сложного технического оборудования и доступность реактивов.

Синтез алюмината осуществлялся по следующей схеме:

- навески гептакристаллогидрата нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, гексакристаллогидрата нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, онагидрата нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и хелатообразующего агента – моногидрата лимонной кислоты $\text{H}_4\text{Cit} \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды в соответствии с соотношением: $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{H}_4\text{Cit}) = 1 : 1 : 10 : 12$;

- полученный раствор перемешивали в течение 90 минут на магнитной мешалке при комнатной температуре для осуществления процессов комплексообразования и поликонденсации;

- раствора, который приобрел желтоватый оттенок, подвергали термообработке в сушильном шкафу (SNOL 58/350) при температуре 130 °C в течение 5 часов;

- полученный ксерогель измельчали и прокаливали в муфельной печи (SNOL 6/1300) при 1200 °C в течение 5 часов.

Термический анализ ксерогеля показал, что вследствие дегидратации прекурсора до 126,6 °C происходит уменьшение его массы на ~10,2 %. Выделение газообразных продуктов деструкции нитратов и лимонной кислоты – оксида азота(IV), оксида углерода(IV), удаление химически связанной воды и разрушение трехмерного цитратного каркаса в результате горения наблюдается при температурах до 625 °C. На данном этапе происходит наибольшая потеря массы прекурсора, составляющая ~62 %. При достижении 862 °C появляется пик на кривой ДСК при малом изменении массы образца ~1,28 %, свидетельствующий о начале процесса формирования кристаллической структуры алюмината.

Дифрактограммы образцов, полученных при промежуточных температурах прокаливания, установленных по результатам термического анализа, представлены на рис.1. Установлено, что образец, полученный при 1200 °C, является гексагональным алюминатом $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ и его дифрактограмма согласуется с данными авторов [1, 2].

До 600 °C образцы являются рентгеноаморфными. При 800 °C наблюдается начало формирования алюмината магния MgAl_2O_4 с кубической сингонией. При 1100 °C помимо магнезиевой шпинели наблюдается присутствие гексагонального алюмината кальция $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ и моноклинного алюмината кальция состава CaAl_4O_7 .

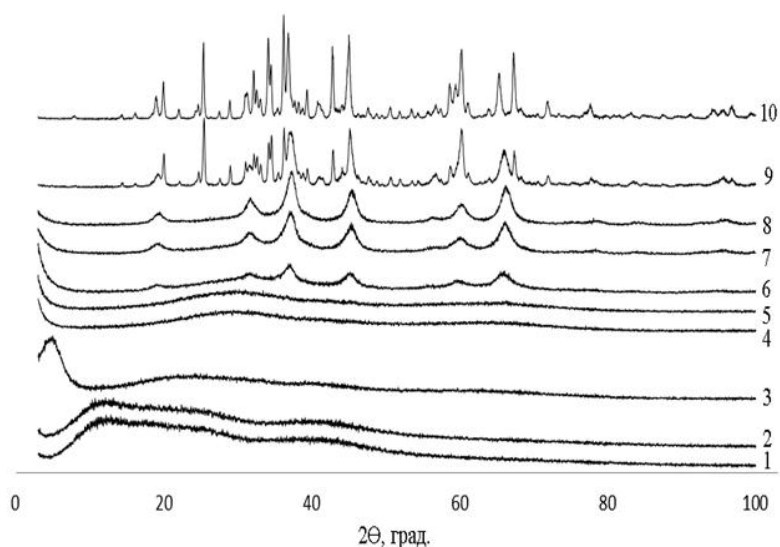


Рис.1. Дифрактограммы образцов, полученных при температурах °C: 1 – 100, 2 – 250, 3 – 350, 4 – 650, 5 – 700, 6 – 800, 7 – 900, 8 – 1000, 9 – 1100, 10 – 1200

Результаты растровой электронной микроскопии (рис.2.) конечного образца свидетельствуют о наличии кристаллитов с разнообразной формой и неравномерной поверхностью с многочисленными трещинами и чешуйками вследствие быстрого и интенсивного горения прекурсора. Размеры частиц в среднем составляют около 80 мкм.

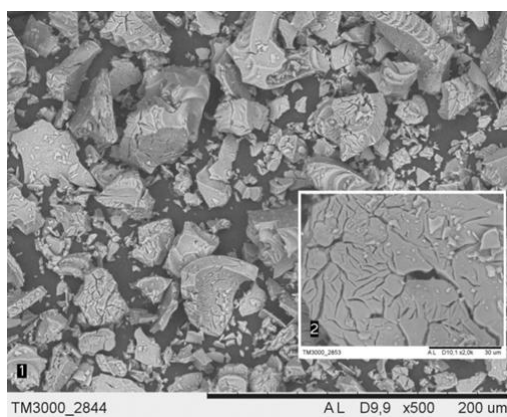


Рис. 2. Микрофотографии поверхности алюмината кальция-магния

По данным микрорентгеноспектрального анализа продукт характеризуется равномерным распределением элементов кальция, магния, алюминия и кислорода на его поверхности и их количество соответствует заданным мольным соотношениям.

Таким образом, показана возможность получения сложного алюмината кальция-магния цитратным золь-гель методом, определены основные стадии синтеза и процессы, лежащие в их основе, а также изучена морфология поверхности продукта.

Список литературы

1. Anupam S. and al Synthesis, characterization and optical properties of Ce^{3+} activated $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ phosphor // AIP Conf. Proc. 2014. Vol. 1591. № 1. P.1746–1747.
2. Pawade V.B., Dhoble S.J. Blue emission in Eu^{2+} activated $\text{MgXAl}_{10}\text{O}_{17}$ ($\text{X} = \text{Sr}, \text{Ca}$) phosphors // Optik – Int. J. Light Electron Opt. 2012. Vol. 123. P. 1879–1883.

УДК 678.84+544.23.022.524

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Гардионов Сергей Владиславович, студент, Дальневосточный федеральный университет, школа естественных наук, 690091, Россия, г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27, E-mail: gardionov.sv@dvfu.ru

Шапкин Николай Павлович, д-р хим. наук, профессор кафедры общей, неорганической и элементоорганической химии, Дальневосточный федеральный университет, школа естественных наук, 690091, Россия, г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27, E-mail: npshapkin@gmail.com

Баланов Михаил Иванович, студент, Дальневосточный федеральный университет, школа естественных наук, 690091, Россия, г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27, E-mail: balanov.m@yandex.ru

Актуальность работы: полиметаллоорганосилоксаны находят применение в качестве катализаторов, модификаторов поверхности в трибохимии. Поэтому для более успешного их применения необходимо исследование их структуры.

Цель работы: заключалась в более детальном исследовании структуры полиметаллоорганосилоксанов. Методы исследования: рентгеноструктурный анализ.

Результаты: показано, что межцепное расстояние в ламелях полимеров зависит от координационного полиэдра иона металла; размеры самих ламелей имеют один порядок.

Ключевые слова: полигетеросилоксаны, структура, полимеры, металлы, размер ламелей.

A STUDY POLYMETALLIC ORGANOSILOXANES BY METHOD X-RAY DIFFRACTOMETRY

Sergey V. Gardionov, student, Far East Federal University, School of nature science, 27, Oktyaborskaya Street, Vladivostok, 690091, Russia, E-mail: gardionov.sv@dvfu.ru

Nikolay P. Shapkin, D.Sc., Professor of Department of General, Inorganic and Organometallic Chemistry, Far East Federal University, School of Nature Science, 27, Oktyaborskaya Street, Vladivostok, 690091, Russia, E-mail: npshapkin@gmail.com

Mikhail I. Balanov, student, Far East Federal University, School of nature science, 27, Oktyaborskaya Street, Vladivostok, 690091, Russia, E-mail: balanov.m@yandex.ru

Relevance of the work: Polymetalloorganosiloxanes are used as catalysts; surface modifiers in tribochemistry. Therefore, for a successful application is necessary to study their structure.

The main aim of the study: research of polymetalloorganosiloxane structure.

The methods used in the study: x-ray structure analysis.

The results: It is shown that interchain distance of polymers lamellas depends on the coordination polyhedron of the metal ion; sizes of these lamellae have same order.

Key words: polyheterosiloxanes, structure, polymers, metals, lamella size.

Ранее было показано [1], что структура полиметаллоорганосилоксанов (ПМОС) подобна структуре слоистых силикатов [2].

В надмолекулярной структуре полимеров присутствуют упорядоченные области – ламели [3], в которых цепи макромолекул сложены наподобие ленты. Для изучения надмолекулярной структуры можно использовать размер областей когерентного рассеяния (ОКР), определенных с помощью рентгеноструктурного анализа [4, 5].

Нами были исследованы полифенилсилсесквиоксаны, содержащие Ni, Co, Zn, Fe. Исследования проводились на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance. Результаты приведены в табл. 1.

Согласно работе [6] первый рефлекс отвечает межцепному расстоянию, а второй – внутрицепному. Видно, что межцепные расстояния увеличиваются по сравнению с полифенилсилсесквиоксаном за счет координационного полиэдра иона металла, а внутрицепные остаются неизменными.

Таблица 1

Данные рентгеноструктурного анализа ПМОС

Полимер	Рефлекс	Межплоскостное расстояние, нм	Размер ОКР, нм
$[\text{PhSiO}_{1,5}]_n$	1	1,21	3,2
	2	0,46	1,2
$[(\text{PhSiO}_{1,5})_2\text{NiO}]_n$	1	1,28	3,5
	2	0,45	1,1
$[(\text{PhSiO}_{1,5})_2\text{CoO}]_n$	1	1,38	3,2
	2	0,47	1,1
$[(\text{PhSiO}_{1,5})_2\text{ZnO}]_n$	1	1,52	3,7
	2	0,46	1,0
$[(\text{PhSiO}_{1,5})_3\text{FeO}_{1,5}]_n$	1	1,34	3,5
	2	0,47	1,1

Расчет размера ОКР производился по формуле Селякова-Шеррера. ОКР соответствует размеру ламели по определенному направлению, соответственно первый и второй рефлексы дают нам ее габариты.

Для оценки влияния вводимого металла на межцепное расстояние было произведено взаимодействие полиферрофенилсилесквиоксана с соляной кислотой. Результаты исследования продукта реакции (ПФеФС) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Данные рентгеноструктурного анализа ПФеФС

Рефлекс	Межплоскостное расстояние, нм	Размер ОКР, нм
1	1,14	3,7
2	0,46	1,1

Из результатов РСА видно, что извлечение иона железа привело к уменьшению межцепного расстояния, что полностью подтверждает влияние металла на структуру полимеров.

Список литературы

1. Voronkov M.G. Phosphorus-containing polymetalloorganosiloxanes / M.G. Voronkov, N.P. Shapkin // J. Organomet. Chem. 1990. Vol. 389. No 2. P. 169–186.
2. Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко Киев: Изд-во АН УССР, 1975. 329 с.
3. Геллер Б.Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров: Учебное пособие / Б.Э. Геллер, А.А. Геллер, В.Г. Чиртулов. М.: Химия, 1996. 432 с.
4. Аверко-Антонович И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров: Учебное пособие / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. Казань, 2002. 604 с.
5. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
6. Miller R.L. Regularities in x-ray scattering patterns from amorphous polymers / R.L. Miller, R. F. Boyer. // J. Polymer. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. Vol. 22. No 12. P. 2043–2050.

References

1. Voronkov M.G. Phosphorus-containing polymetalloorganosiloxanes / M.G. Voronkov, N.P. Shapkin // J. Organomet. Chem. 1990. Vol. 389, No 2. P. 169–186.
2. Taraskevich Yu.I. Adsorbtsiya na glinistykh materialakh / Yu.I. Tarasevich, F.D. Ovcharenko. Kiev: Izd-vo AN USSR, 1975. 329 s.
3. Geller B.E. Prakticheskoe rukovodstvo po fizikokhimii voloknoobrazuyushchikx polimerov: Uchebnoe posobie / B.E. Geller, A.A. Geller, V.G. Chirtulova. M.: Khimiya, 1996. 432 s.
4. Averkko-Antonovich I. Yu. Metody issledovaniya struktury i svoystv polimerov: Uchebnoe posobie / I.Yu. Averkko-Antonovich, R.T. Bikmullin. Kazan, 2002. 604 s.

5. Gusev A.I. Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii / A.I. Gusev. M.: Fizmatlit, 2005. 416 s.
6. Miller R.L. Regularities in x-ray scattering patterns from amorphous polymers / R.L. Miller, R. F. Boyer. // J. Polymer. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. Vol. 22, No 12. P. 2043–2050.

УДК 546.527.2

СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АДДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОХРОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИМИ КАРКАСАМИ

Глебов Евгений Михайлович, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3, E-mail: glebov@kinetics.nsc.ru

Семионова Вероника Владимировна, аспирант, Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3, E-mail: semveronica2212@gmail.com

Сапченко Сергей Александрович, канд. хим. наук, мл. науч. сотр., Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3, E-mail: ssapchenko@yandex.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания твердотельных фотохромных материалов, обладающих высокими квантовыми выходами фотоокрашивания и фотообесцвечивания и хорошей устойчивостью к фотодеградаци. Такие материалы имеют перспективы применения в области молекулярной электроники.

Цель работы заключалась в создании супрамолекулярных аддуктов известных органических фотохромных соединений с металл-органическими координационными полимерами и исследовании их фотохимических характеристик.

Методы исследования: синтез супрамолекулярных аддуктов из растворов и расплавов; исследование физико-химических характеристик аддуктов методами элементного анализа, ИК и ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа; стационарный фотолиз с регистрацией методом УФ-спектроскопии, измерение квантовых выходов прямой и обратной реакции в растворах, поликристаллах и аддуктах.

Результаты: были синтезированы и охарактеризованы фотохромные аддукты металл-органического каркаса (MOF) состава $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4] \cdot 5DMFH_2O$, где ndc^{2-} = 2,6-нафталиндикарбоксилат, ur = уротропин, dmf = N,N-диметилформамид (далее – MOF-1) с *транс*-стильбеном и 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-оном), далее ДМТЦ, принадлежащим к классу диарилэтенон (эти соединения относятся к немногим фотохромам, сохраняющим высокую фотоактивность кристаллическом состоянии). Аддукт MOF-1 с *транс*-стильбеном продемонстрировал реакции *цис-транс* изомеризации, характерные для стильбена. Квантовый выход прямой реакции оказался на порядок выше, чем для поликристаллического *транс*-стильбена и сравним с характерным значением для растворов. Побочные фотохимические реакции, характерные для растворов, для аддукта отсутствуют. Аддукт MOF-1 с ДМТЦ продемонстрировал характерную для диарилэтенон обратимую реакцию фотоциклизации. Квантовые выходы в аддукте сравнимы со значением для твердого ДМТЦ. Как исходный фотохром, так и аддукт подвержены фотодеградаци. В целом проведенные исследования продемонстрировали перспективность избранного подхода к созданию новых фотохромных материалов.

Ключевые слова: супрамолекулярная химия, фотохромизм, металл-органические каркасы, твердотельные фотохромы, квантовый выход, фотодегградаци, стильбены, диарилэтенны.

PHOTOSENSITIVE MATERIALS BASED ON FLUCTS OF ORGANIC PHOTOCHROMS AND METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

Evgeni M. Glebov, Ph.D., Senior researcher, Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3, Institutskaia Street, Novosibirsk, 630090, Russia, E-mail: glebov@kinetics.nsc.ru

Veronica V. Semionova, postgraduate student, Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3, Institutskaya Street, Novosibirsk, 630090, Russia, E-mail: semveronica2212@gmail.com

Sergei A. Sapchenko, Ph.D., Junior Researcher, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3, Lavrentyev Avenue, Novosibirsk, 630090, Russia, E-mail: ssapchenko@yandex.ru

Relevance of the work is caused by the problem to create solid photochromic materials having high quantum yields of photocoloration and photobleaching and resistant to photodegradation. Materials of this sort are prospective for applications in molecular electronics.

The main aim of the study was to create the supramolecular adducts of well-known photochromic compounds and metal-organic coordination polymers and to evaluate its photochemical characteristics.

The methods used in the study: synthesis of supramolecular adducts from solutions and melts, determination of their properties by means of elemental analysis, IR, NMR spectroscopy, and X-rays diffraction; stationary photolysis monitored using UV spectroscopy, measurements of quantum yields of forward and backward reactions in solutions, polycrystals and adducts.

The results: we have synthesized the photochromic adducts of the metal-organic framework (MOF) with the composition $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4] \cdot 5DMF \cdot H_2O$, where ndc^{2-} = 2,6-naphthalenedicarboxylate, ur = urotropin, dmf = N,N-dimethylformamide (further – MOF-1) with *trans*-stilbene and 2,3-bis-(2,5-dimethylthiophen-3-yl-cyclopent-2-en-1-one), further DMTC, belonging to diarylethenes (which are among a few classes of organic photochroms conserving high photochemical activity in the solid state). Adduct of MOF-1 with *trans*-stilbene has demonstrated the reactions of *cis-trans* isomerization characteristic for stilbenes. The quantum yield of the forward reaction was an order of magnitude higher for polycrystalline *trans*-stilbene and comparable with the characteristic values for solutions. Side reactions characteristic for solutions were not found. Adduct of MOF-1 with DMTC has demonstrated the reversible reaction of photocyclization characteristic for diarylethenes. The quantum yields for the adduct were comparable with that of polycrystalline DMTC. Both parent photochrom and its adduct are prone to photodegradation. In general, the performed study has demonstrated the prospects of the selected approach to the creation of new solid photochromic materials.

Key words: supramolecular chemistry, photochromism, metal-organic frameworks, solid-state photochroms, quantum yield, photodegradation, stilbenes, diarylethenes.

Органические фотохромные соединения перспективны для создания различных фоточувствительных материалов: систем оптической записи информации, оптических переключателей, сенсоров на катионы металлов [1]. Особый интерес представляют соединения, сохраняющие фотохромные свойства в кристаллическом состоянии [2]. Основным преимуществом кристаллических фотохромов является повышенная устойчивость к фотодegradации [2]. Однако повышение фотостабильности как правило сопровождается уменьшением квантовых выходов фотохромных процессов, поэтому лишь немногие фотохромы сохраняют активность в кристаллическом состоянии [2]. Представляет большой интерес создать фотохромный материал, сочетающий полезные свойства растворов (высокий квантовый выход) и кристаллов (фотостабильность).

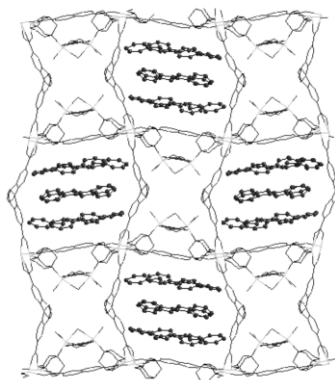


Рис. 1. Структура аддукта 1 (данные рентгеноструктурного анализа)

Одним из подходов к решению этой проблемы является использование металл-органических координационных полимеров (molecular organic frames, MOF) для создания супрамолекулярных соединений с органическими фотохромами. В работе для синтеза фотохромных аддуктов был использован MOF состава $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4]$ (ndc^{2-} – 2,6-нафталиндикарбоксилат, ur – уротропин, dmf – N,N'-диметилформамид) с размером каналов $10.5 \times 10.5 \text{ \AA}$ [3] (далее – MOF-1). Были синтезированы аддукты MOF-1 с *транс*-стильбеном (Аддукт-1 [4]) и диарилциклопентеноном ДМТЦ (2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил)циклопент-2-ен-1-он), Аддукт-2.

Аддукт-1 содержал три молекулы стильбена в одной формульной единице каркаса (рис. 1). Под действием УФ-излучения аддукт демонстрирует характерную для стильбена реакцию *цис-транс* изомеризации. Были измерены квантовые выходы *транс-цис* изомеризации стильбена в Аддукте-1 и проведено сравнение с поликристаллом и *транс*-стильбеном, инкорпорированным в пористые стекла (табл.). Квантовый выход *транс-цис* фотоизомеризации стильбена в Аддукте-1 оказался на порядок величины больше, чем для кристаллического *транс*-стильбена, и сравним со значением квантового выхода для пористых стекол и жидких растворов. Существенным моментом является отсутствие для Аддукта-1 побочных фотохимических реакций, которые в растворах приводят к деградации соединения.

Квантовые выходы (ϕ) *транс-цис* изомеризации стильбена

Образец	Раствор в CH_3CN	Поликристалл	Пористое стекло ^a	Аддукт-1
ϕ	0,5	0,008	0,2	0,2

^aСтекло ПС-2 (ГОИ им. С.И. Вавилова, Россия), средний диаметр пор 7 нм.

Аддукт-2 состава 1 молекула ДМТЦ на одну ячейку каркаса демонстрирует типичную для диарилэтенон реакция перехода бесцветной открытой формы в окрашенную закрытую форму (Рис. 2). Квантовые выходы в Аддукте-2 сравнимы со значениями для поликристалла ДМТЦ. Как и многие диарилциклопентеноны, ДМТЦ подвержен фотодеструкции; помещение в ячейки MOF не исправляет этот недостаток.

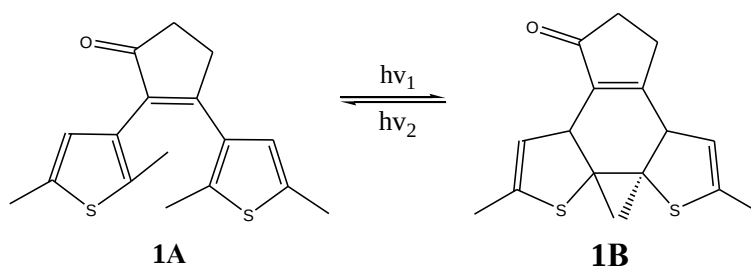


Рис. 2. Фотохромные реакции диарилциклопентенона ДМТЦ. Характерные длины волны фотоокрашивания и фотообесцвечивания 313 и 546 нм

Результаты первых экспериментов по созданию аддуктов органических фотохромов с MOF являются обнадеживающими, свидетельствуя о перспективности избранного подхода к созданию новых фотохромных материалов.

Работа поддержана РФФИ (гранты №№ 14-03-00212, 14-03-31061, 14-03-31985).

Список литературы

1. Alfimov M. V. Photoswitchable Molecular Receptors / M. V. Alfimov, O. A. Fedorova, S. P. Gromov // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2003. Vol. 158, Is. 2–3. P. 183–198.
2. Amimoto K. Photochromism of Organic Compounds in the Crystal State / K. Amimoto, T. Kawato // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2005. Vol. 6, Is. 4. P. 207–226.

3. Sapchenko S. A. Microporous Sensor: Gas Sorption, Guest Exchange and Guest-Dependant Luminescence of Metal-Organic Framework / S. A. Sapchenko, D. G. Samsonenko, D. N. Dybtsev, M. S. Melgunov, V. P. Fedin // Dalton Trans. 2011. Vol. 40, Is. 10. P. 2196–2203.
4. Semionova V. V. Photochemistry of Supramolecular Complex Formed by *Trans*-Stilbene and the Metal-Organic Coordination Polymer / V. V. Semionova, E. M. Glebov, V. V. Korolev, S. A. Sapchenko, D. G. Samsonenko, V. P. Fedin // Inorg. Chim. Acta. 2014. Vol. 409, Part B. P. 342–348.

УДК 546.831'4'161+547.461.2

СИНТЕЗ ФТОРООКСАЛАТОЦИРКОНАТОВ КАЛИЯ

Годнева Мария Моисеевна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, 184209, Россия, г. Апатиты, Академгородок, 26, E-mail: motov@chemy.kolasc.net.ru

Рыськина Марина Павловна, ведущий инженер Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, 184209, Россия, г. Апатиты, Академгородок, 26

Некоторые соединения циркония со смешанными ацидолигандами (F^- и SO_4^{2-} , F^- и PO_4^{3-}) являются потенциальными люминофорами, но требования к люминофорам разнообразны, поэтому возникает потребность в расширении их ассортимента. Представляет интерес получение фтороксалатов циркония (ФОХЦ). С этой целью изучено фазообразование в системе $ZrO(NO_3)_2 - H_2C_2O_4 - KF - H_2O$ по разрезам $C_2O_4^{2-}/Zr$, равным 1 и 2. Выделены кристаллические $K_3ZrF_5C_2O_4$, $K_2ZrF_4C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $KZrF_3C_2O_4 \cdot 3H_2O$, $KZr_2(OH)_3F_2(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$, а также оксофтороцирконат $K_2Zr_3O_{2.5}F_9 \cdot 7H_2O$ и оксофторидоксалат $Zr_4O_3F_2(C_2O_4)_4 \cdot 2H_2O$. Отмечено существование кристаллической и рентгеноаморфных фаз не установленного состава. Все соединения, кроме $K_2ZrF_4C_2O_4 \cdot 2H_2O$, выделены впервые, причем кристаллы $KZrF_3C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $KZr_2(OH)_3F_2(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$, $K_2Zr_3O_{2.5}F_9 \cdot 7H_2O$ были отобраны механически из смесей фаз. Состав $KZr_2(OH)_3F_2(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ условный. Для идентификации фаз использовали методы рентгенофазового, кристаллооптического, элементного анализа, рентгеновского микроанализа, а также ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: фторооксалатоцирконаты калия, оксофтороцирконат, оксофторидоксалат циркония, люминофоры.

SYNTHESIS OF POTASSIUM FLUOROOXALATE ZIRCONATES

Marija M. Godneva, Ph.D., Senior Researcher of Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Kola Science Center RAS, 26a, Academgorodok, Apatity, Murmansk region, 184209, Russia, E-mail: motov@chemy.kolasc.net.ru.

Marija P. R'iskina, Leading engineer of Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Kola Science Center RAS, 26a, Academgorodok, Apatity, Murmansk region, 184209, Russia

Some of zirconium compounds with mixed acidoligands (F^- and SO_4^{2-} , F^- and PO_4^{3-}) are potential luminophores, but the requirements for them are variable and expanding all the time. Therefore there is a need to increase their assortment. It is of interest to obtain zirconium fluorooxalates (FOxZ). For this purpose phase formation in the $ZrO(NO_3)_2 - H_2C_2O_4 - KF - H_2O$ system along the section $C_2O_4^{2-}/Zr = 1$ and 2 was studied. There were selected such crystals as $K_3ZrF_5C_2O_4$, $K_2ZrF_4C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $KZrF_3C_2O_4 \cdot 3H_2O$, $KZr_2(OH)_3F_2(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ as well as oxofluorozirconate $K_2Zr_3O_{2.5}F_9 \cdot 7H_2O$ and oxofluorooxalate $Zr_4O_3F_2(C_2O_4)_4 \cdot 2H_2O$. It was registered the existence of crystal phases and X-ray amorphous phases of unidentified composition. All the compounds, except for the $K_2ZrF_4C_2O_4 \cdot 2H_2O$, were isolated the first time, while the $KZrF_3C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $KZr_2(OH)_3F_2(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$, $K_2Zr_3O_{2.5}F_9 \cdot 7H_2O$ crystals were selected mechanical from the mixtures of phases. The composition of the $KZr_2(OH)_3F_2(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ is conditional. All the compounds obtained were analyzed by such methods as X-ray phase analysis, crystal-optical, elemental analysis, X-ray microanalysis and IR spectroscopy.

Key words: potassium fluorooxalatozirconates, oxofluorozirconate, zirconium oxofluorooxalate, luminophores,.

Некоторые соединения циркония со смешанными ацидолигандами (F^- и SO_4^{2-} , F^- и PO_4^{3-}) являются потенциальными люминофорами, но требования к люминофорам разнообразны, поэтому возникает потребность в расширении их ассортимента [1]. Акцентируется внимание на трудности осаждения не гидролизованных оксалатных комплексов, которые могут быть получены только при нагревании [2]. Наличие в них фтора должно препятствовать гидролизу. Комплексные соединения циркония со смешанными ацидолигандами, содержащими оксалатную группу, мало изучены. Из водных растворов взаимодействием $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ с $M_2C_2O_4$ в присутствии $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ были выделены фтороксалатоцирконаты ($FOxII$, где $Ox - C_2O_4$) двух видов $M_2Zr_2C_2O_4F_8 \cdot 4H_2O$ ($M - Na, Rb, Cs$) и $M_2ZrC_2O_4F_4 \cdot H_2O$ ($M - Na, K$) [3]. Известен также фтороксалатоцирконат $K_4ZrF_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$ [4]. Полагали, что видов $FOxII$ должно быть больше. Предстояло выяснить, существуют ли иные фтороксалаты циркония и выделить их для дальнейшего исследования люминесцентных свойств. Для этого изучали фазообразование в системе $ZrO(NO_3)_2 - H_2C_2O_4 - KF - H_2O$.

В водный раствор $ZrO(NO_3)_2$ (ч.д.а.) вводили последовательно (с интервалом ~ 5 минут) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (высший сорт) и $KF \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.) при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Концентрацию ZrO_2 в исходных растворах рассчитывали без учета в них $KF \cdot 2H_2O$. Во всех смесях поддерживали постоянным мольное соотношение $Ox/Zr = 1$ или 2. Приготовленные смеси выдерживали в течение недели и фильтровали под вакуумом. Осадок промывали холодной водой или смесью ацетон: вода = 1 : 1 и сушили на воздухе. Все исследования проводили при комнатной температуре.

Для идентификации фаз использовали методы рентгенофазового, кристаллооптического, элементного анализа, а также ИК-спектроскопии. Калий определяли методом фотометрии пламени, фтор отгоняли в виде H_2SiF_6 , а затем его содержание устанавливали методом ионометрии, $Zr(IV)$ – гравиметрическим методом (весовая форма – ZrO_2), а также рентгеноспектральным методом фундаментальных параметров на спектрометре Spectroscan МАКС-GV; $C_2O_4^{2-}$ – по содержанию углерода, H_2O – по кривым ТГ и нагреванием до $220^\circ C$. Использовали также рентгеновский микроанализ.

На рис. схематично представлены поля существования фаз. Все фазы бесцветны и устойчивы при хранении на воздухе в течение длительного времени.

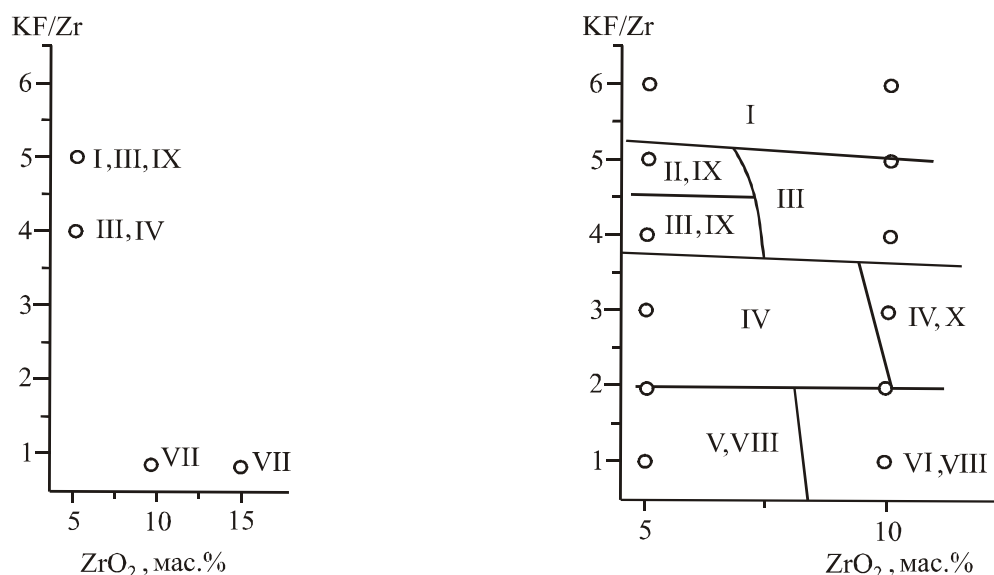


Рис. Поля образования фаз, м.о. C_2O_4/Zr а – 1, б – 2. Круги – экспериментальные точки.
 Обозначения полей: I – $K_3ZrF_5C_2O_4$, II – фаза x, III – $K_2ZrF_4C_2O_4 \cdot 2H_2O$, IV – $KZrF_3C_2O_4 \cdot 3H_2O$,
 V – $K_{0.5}ZrO_{0.25}F_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, VI – $K_2Zr_3O_{2.5}F_9 \cdot 7H_2O$, VII – $Zr_4O_3F_2(C_2O_4)_4 \cdot 2H_2O$, VIII – рентгеноаморфные фазы,
 IX – $KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ [5, карты 1-789, 14-845], X – $KZrOF_3 \cdot 2H_2O$

Фаза $\text{K}_3\text{ZrF}_5\text{C}_2\text{O}_4$ мелкозернистая с размером частиц 1–4 мкм, которые иногда образуют агрегаты. Мелкая фаза x образуется в смеси с крупными таблитчатыми кристаллами $\text{KN}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ее состав не установлен. Игольчато-призматического габитуса фаза $\text{K}_2\text{ZrF}_4\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соответствует соединению, представленному в работе [3]. Игольчатые кристаллы фазы $\text{KZrF}_3\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ отобраны из смеси фаз механически в виде сферолитоподобных агрегатов, а также получены индивидуально. Фаза $\text{KZr}_2(\text{OH})_3\text{F}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ также отобрана механически из смеси фаз в виде крупных агрегатов, напоминающих «зерновку пшеницы», на изломе которых обнаруживается радиально-лучистое строение. Она имеет индивидуальную рентгенограмму. Ее состав условен, т.к. вычислен без учета небольшого количества примеси аморфной фазы. В ИК-спектре этой фазы имеются полосы воды, гидроксильных, оксалатных групп и фтора. Фаза $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{O}_{2,5}\text{F}_9 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ отделена механически из смеси фаз, содержащих оксалатную группу, в форме удлинённых пластинок, склонных к двойникованию. Состав этой фазы установлен с помощью рентгеновского микроанализатора MS-46 CAMECA. Содержание воды вычислено по разности. Известны оксофтороцирконаты с подобным м.о. M/Zr , например, $\text{M}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ ($\text{M} - \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$) [1]. Осадок с фазой $\text{Zr}_4\text{O}_3\text{F}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержит незначительное количество калия, который, по-видимому, входит в состав примеси (< 5% по объему), определяемой кристаллооптическим анализом. Он плохо раскристаллизован. Отмечается наличие слабой анизотропии. В основном это оксофторидоксалат циркония.

Таким образом, в работе выделены кристаллические $\text{K}_3\text{ZrF}_5\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{ZrF}_4\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{KZrF}_3\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{KZr}_2(\text{OH})_3\text{F}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а также оксофтороцирконат $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{O}_{2,5}\text{F}_9 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и оксофторидоксалат $\text{Zr}_4\text{O}_3\text{F}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Отмечено существование кристаллической и рентгеноаморфных фаз не установленного состава. Все соединения, кроме $\text{K}_2\text{ZrF}_4\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получены впервые. Количества FOxЦ $\text{K}_3\text{ZrF}_5\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{ZrF}_4\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KZrF}_3\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ достаточны для дальнейших испытаний.

Список литературы

1. Годнева М.М. Люминесценция потенциальных рентгенолюминофоров на основе фтористых, фторосульфатных и фторофосфатных соединений элементов подгруппы титана. / М.М. Годнева, Н.Н. Борозновская. //Перспективные материалы. 2014. № 6. С. 32–40.
2. Larsen E.M. Zirconium and hafnium chemistry. //In: Adv. Inorg. Chem. Radiochem. N.Y. London. 1970. Vol. 13. P. 1–133.
3. Давидович Р.Л. Комплексные соединения металлов со смешанными ацидолигандами. Сообщение 2. Оксалатофторидные комплексные соединения циркония. /Р.Л Давидович, И.Г Дергачева, С.Б Иванов //Изв. АН СССР. Серия химическая. 1975. № 12. С. 2653–2658.
4. Зайцев Л.М. /Л.М Зайцев, Л.А. Пospelova, И.Г Атанов, В.Н Кокунова. Комплексные соединения циркония с различными ацидолигандами. // Журнал неорганической химии. 1968. Т. 13. № 5. С. 1317–1323.
5. The Powder Diffraction File (International Centre for Diffraction Data).

References

1. Godneva M.M. Lyuminescenciya potencial'nyh rentgenolyuminoforov na osnove ftoristyh, ftorosul'fatnyh i ftorofosfatnyh soedinenij `elementov podgruppy titana. / M.M. Godneva, N.N. Boroznovskaya. //Perspektivnye materialy. 2014. № 6. S.32–40.
2. Larsen E.M. Zirconium and hafnium chemistry. //In: Adv. Inorg. Chem. Radiochem. N.Y. London. 1970. Vol. 13. P. 1–133.
3. Davidovich R.L. Kompleksnyye soedineniya metallov so smeshannymi acidoligandami. Soobschenie 2. Oksalatoftoridnye kompleksnyye soedineniya cirkoniya. /R.L Davidovich, I.G Dergacheva, S.B Ivanov //Izv. AN SSSR. Seriya himicheskaya. 1975. № 12. S. 2653–2658.
4. Zajcev L.M. /L.M Zajcev, L.A. Pospelova, I.G Atanov, V.N Kokunova. Kompleksnyye soedineniya cirkoniya s razlichnymi acidoligandami. // Zhurnal neorganicheskoy himii. 1968. T.13. № 5. S. 1317–1323.
5. The Powder Diffraction File (International Centre for Diffraction Data).

УДК 54.057

СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРОВ L-МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ И ЛАКТИДА ИЗ НИХ

Гордеева Ольга Сергеевна, аспирант кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: kratelya@mail.ru

Ботвин Владимир Викторович, магистрант кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: botvinilo1991@gmail.com

Филимошкин Анатолий Георгиевич, д-р хим. наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: filag05@rambler.ru

Актуальность работы обусловлена возрастанием интереса к биоразлагаемым полимерам на основе молочной кислоты, что вызвано возможностью их применения в медицине и пищевой промышленности. Полимеры молочной кислоты с высокой молекулярной массой (ММ) получают не прямой поликонденсацией молочной кислоты, а путём полимеризации её циклического диэфира – лактида.

Цель работы заключается в оптимизации методов синтеза как олигомеров молочной кислоты, так и лактида. Для достижения цели поставили задачу изучить влияние ММ олигомеров молочной кислоты на выход и чистоту лактида. Для идентификации исходных веществ и продуктов использовали следующие методы исследования: высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), спектроскопия ^1H ЯМР и гель-проникающая хроматография. Результаты работы: установлено, что ММ олигомеров молочной кислоты увеличивается с увеличением концентрации катализатора, но при этом выход лактида максимален, когда ММ олигомера соответствует ~ 1100 г/моль (степень полимеризации ~ 15). Дальнейшее увеличение ММ приводит к снижению выхода лактида. Массовая доля лактида после перекристаллизации уменьшается с увеличением ММ олигомеров.

Ключевые слова: биоразлагаемые полимеры, молочная кислота, олигомер молочной кислоты, лактид, полилактид.

SYNTHESIS OF OLIGOMERS FROM L-LACTIC ACIDS AND LACTIDE FROM THESE OLIGOMERS

Olga S. Gordeeva, postgraduate student of Department of Physical and Colloid Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: kratelya@mail.ru

Vladimir V. Botvin, undergraduate student of Department of High Molecular Compounds and Petrochemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: botvinilo1991@gmail.com

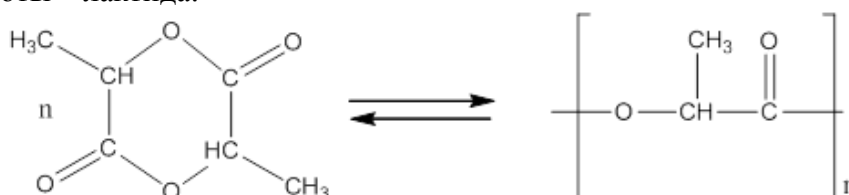
Anatoliy G. Filimoshkin, D.Sc., Professor of Department of High Molecular Compounds and Petrochemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: filag05@rambler.ru

Relevance of the work is due to the growing interest to biodegradable polymers based on lactic acid, which is caused by the possibility of their use in medicine and food industry. Lactic acid polymers of high molecular weight (MW) are not obtained by direct polycondensation of lactic acid, but they are obtained by polymerization from their cyclic diesters (from lactide). The main aim of the study is to optimize the synthesis of oligomers as well as of lactide. To achieve the goal we have set the task to study the effect of MW of the oligomers of lactic acid on the yield and purity of lactide. The methods used in the study: high performance liquid chromatography (HPLC), ^1H NMR spectroscopy and gel permeation chromatography. The results: found that MW of lactic acid oligomers increases with catalyst concentration increase but the lactide yield is maximum when the oligomer MW matches ~ 1100 g / mol (polymerization degree about 15). Further increase of MW reduces the yield of lactide. Mass fraction of lactide after recrystallization decreases with increasing of MW of the oligomers.

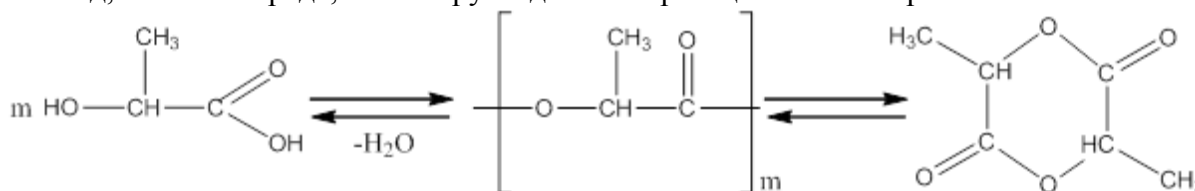
Key words: biodegradable polymers, lactic acid, oligolactic acid, lactide, polylactide.

Биодеградируемые полимеры – это полимеры, которые полностью разлагаются до нетоксичных продуктов под влиянием различных факторов окружающей среды и в организме. В настоящее время огромное внимание уделяется развитию производства полимеров на основе гидроксикарбоновых кислот, в частности – полимолочной кислоте (полилактиду – ПЛА) [1]. ПЛА находит широкое применение в медицине и в производстве упаковки, что связано не только с его биосовместимостью и биоразлагаемостью, но и с удобством переработки полимера с помощью способов, применяемых для известных термопластов [2, 3].

Высокомолекулярный ПЛА невозможно получить прямой реакцией поликонденсации молочной кислоты вследствие сложности полного удаления образующейся воды из реакционной массы. Поэтому ПЛА получают путем полимеризации циклического диэфира молочной кислоты – лактида:



Лактид, в свою очередь, синтезируют деполимеризацией олигомера молочной кислоты:



Целью настоящей работы является оптимизация метода синтеза олигомеров молочной кислоты, синтез лактида, его очистка и идентификация.

ПЛА, используемый в медицине, должен обладать высокой степенью чистоты, которая во многом зависит от степени чистоты лактида – мономера для полимеризации. Поэтому в настоящей работе была поставлена задача определить влияние ММ олигомеров молочной кислоты на выход и чистоту лактида. Синтез олигомеров молочной кислоты проводили в ротационном испарителе Heidolph Laborota 4003 Control в присутствии катализатора – *n*-толуолсульфокислоты (*n*-ТСК) при температуре 180 °С и давлении 100 мбар. Лактид получали в стандартной установке для вакуумной перегонки при температуре 200 °С и давлении 50 мбар в присутствии оксида цинка в качестве катализатора (1 масс%). Очистку лактида проводили двухкратной перекристаллизацией из этилацетата.

В табл. 1 приведены результаты влияния количества *n*-ТСК на ММ олигомеров молочной кислоты, которую определяли методом гелепроникающей хроматографии. Из табл. 1 видно, что при увеличении количества катализатора молекулярная масса олигомеров молочной кислоты также увеличивается.

Таблица 1

Влияние концентрации катализатора на молекулярную массу олигомеров молочной кислоты

Содержание <i>n</i> -ТСК, % масс.	ММ, г/моль	Степень полидисперсности
0	600	1,5
1	1100	2,0
3	2200	2,2
5	3500	2,2

В табл. 2 представлены результаты влияния ММ олигомеров молочной кислоты на выход и чистоту лактида. Массовую долю лактида определяли методом ВЭЖХ.

Таблица 2

Влияние молекулярной массы олигомеров молочной кислоты на выход и чистоту лактида

ММ, г/моль	Выход лактида-сырца, %	Выход лактида после очистки, %	Массовая доля лактида-сырца, %	Массовая доля лактида после очистки, %
600	68,2	21,1	83,6	99,2
1100	93,9	36,0	85,2	98,9
2200	88,4	26,5	77,5	97,9
3500	18,4	5,1	74,3	97,0

Идентификацию лактида проводили методом ^1H ЯМР-спектроскопии (рис. 1).

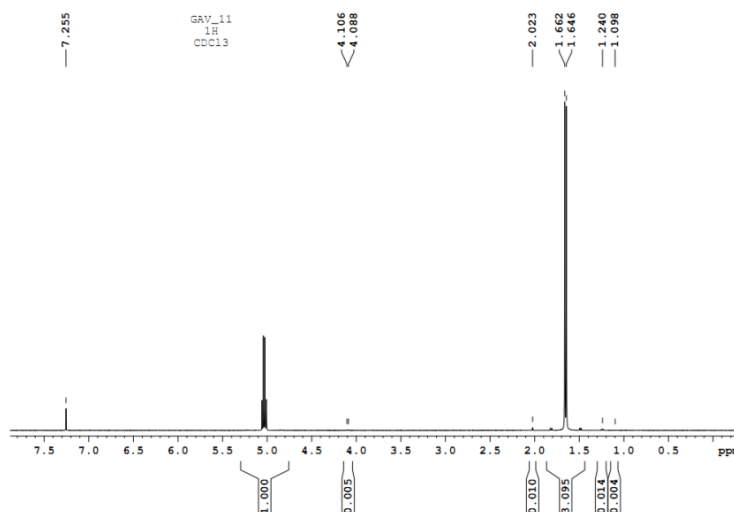


Рис. 1. Спектр ^1H ЯМР перекристаллизованного лактида, полученного из олигомера молочной кислоты с ММ ~600 г/моль (растворитель CDCl_3)

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

- 1) при увеличении количества катализатора ММ олигомеров молочной кислоты также возрастает;
- 2) при этом выход лактида до и после очистки максимален при ММ олигомера около 1100 г/моль;
- 3) лактид высокой степени чистоты получается из олигомера с ММ ~600 г/моль.
4. для синтеза высокомолекулярного ПЛА следует использовать лактид, полученный из олигомера молочной кислоты с ММ от 600 до 1100 г/моль.

Список литературы

1. Auras R. A. Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications / R. A. Auras [et al.]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. 528 p.
2. Belgacem M. N. Monomers, polymers and composites from renewable resources / Belgacem M. N., Candini A. Elsevier, 2011. 560 p.
3. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК: аналит. обзор. Алматы: НЦ НТИ, 2009. 200 с.

References

1. Auras R. A. Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications / R. A. Auras [et al.]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. 528 p.
2. Belgacem M. N. Monomers, polymers and composites from renewable resources / Belgacem M. N., Candini A. Elsevier, 2011. 560 p.
3. Proizvodstvo biopolimerov kak odin iz putey resheniya problem ekologii i APK: analit. obzor. Almaty: NTS NTI, 2009. 200 с.

УДК 541.123.3:546.289'22

ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ Ag_8SnS_6 В СРЕДЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

Гусейнов Горхмаз Мансур оглы, доктор философских наук по химии, доцент, заведующий лабораторией, Нахчыванское Отделение Национальной Академии Наук Азербайджана Институт Природных Ресурсов, AZ 7000, Азербайджан, г. Нахчыван, пр. Гейдара Алиева 76, E-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru

Актуальность работы обусловлена изучением условий получения наночастиц соединения Ag_8SnS_6 . Получение наночастиц материалов сложного состава и создания научных основ их синтеза, в первую очередь требует исследования условий получения их в среде органических растворителей. Непрерывный поиск и исследование новых функциональных материалов является важнейшим фактором развития современной науки и техники. Тиостаннаты серебра Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ и Ag_8SnS_6 относятся к числу важных функциональных материалов современной техники. Большинство соединений этого класса широко используются или считаются перспективными материалами с ценными полупроводниками, фото-, сегнето- и термоэлектрическими свойствами.

Цель работы заключалась в изучении условий и создание физико-химических основ получения наночастиц соединения Ag_8SnS_6 методом химического осаждения в среде диметилформамида.

Методы исследования: идентификация соединения Ag_8SnS_6 проводилась методами дифференциально-термического (ДТА) (пирометр НТР-70, прибор Термоскан-2), рентгенофазового (РФА) (2D PHASER «Bruker», CuK_α , 2θ , 20-80 град.) и микроструктурного (МСА) (HITACHI TM 3000) анализов.

Результат: на основании данных дифференциально-термического, рентгенофазового анализов и электронно-микроскопических исследований было установлено, что при температуре 453 К получают наностержни. В зависимости от концентрации компонентов, температуры и времени термической обработки получают частицы разных размеров и форм. Расшифровка интенсивностей дифракционных линий соединения Ag_8SnS_6 получены следующие параметры орторомбической решетки (Пр.гр. $Pna2_1$): $a = 15,3338$; $b = 7,5620$; $c = 10,7244$ Å. Температуры полиморфного перехода и плавления Ag_8SnS_6 445 и 1120 К, соответственно.

Ключевые слова: наночастица, химическое осаждение, диметилформамид, концентрация компонентов, полиморфный переход, плавление.

THE RESULTING NANOPARTICLES Ag_8SnS_6 IN DIMETHYLFORMAMIDE MEDIUM

Gorkhmaz M. Huseynov, D.Sc, Associate Professor, Head of the laboratory, Nakhchivan Branch of National Academy of Sciences of Azerbaijan Institute of Natural Resources, 76, Heydar Aliyev Avenue, Nakhchivan, AZ 7000, Azerbaijan, E-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru

Relevance of the study due to the conditions for Ag_8SnS_6 obtaining nanoparticles connection. The obtaining of nanoparticles materials of complex composition and establishing a scientific basis for their synthesis, the first of all requires research conditions for obtaining them in organic solvents. Continuous search for and study of new functional materials is an important factor of modern science and technology. Tiostannates of silver Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ and Ag_8SnS_6 are among the important functional materials of modern technology. Most of this class of compounds widely used or considered as promising materials with valuable semiconductors, photo-, ferroelectric- and thermoelectric properties.

The main aim of the study the conditions and the creation of physical-chemical foundations of nanoparticles compounds Ag_8SnS_6 by chemical vapor deposition in a medium of dimethylformamide.

The methods used in the study: identification of compounds Ag_8SnS_6 was performed by differential thermal (DTA) (pyrometer STR-70, the unit Termoskan-2), X-ray diffraction (XRD) (2D PHASER «Bruker», CuK_α , 2θ , 20–80 deg.) and microstructural (MSA) (HITACHI TM 3000) analyzes.

The result: on the basis of differential thermal, X-ray diffraction and electron microscopy studies it was found that at a temperature of 453 K obtained nanorods. Depending on the concentration of the components, temperature and time of heat treatment obtained particles of various sizes and shapes. Deciphering the intensities of the Ag_8SnS_6 diffraction lines connection, the following parameters of the orthorhombic lattice (space group $Pna2_1$): $a = 15,3338$; $b = 7,5620$; $c = 10,7244$ Å. The temperature of polymorphic transition and melting point of Ag_8SnS_6 445 and 1120 K, respectively.

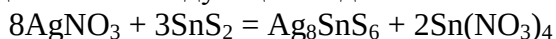
Key words: nanoparticle, the chemical vapor deposition, dimethylformamide, the concentration of components, the polymorphic transition, the melting.

Халькостаннаты серебра относятся к числу перспективных функциональных материалов, обладающих полупроводниковыми, фотоэлектрическими и термоэлектрическими свойствами. В системе Ag – Sn – S известны соединения составов Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ и Ag_8SnS_6 . Из них Ag_8SnS_6 обладает уникальными полупроводниковых свойств [1–5].

Соединение Ag_8SnS_6 плавится конгруэнтно при 1125 К [1]. Температура полиморфного превращения равна 444 К [2]. Обе модификации Ag_8SnS_6 изоструктурны с соответствующими кристаллическими модификациями Ag_8GeS_6 и имеют следующие параметры решетки: $a = 15.298$, $b = 7.548$, $c = 10.699$ Å [3–5].

Основной целью работы является создание физико-химических основ получения наночастиц соединения Ag_8SnS_6 методом химического осаждения в среде диметилформамида.

При синтезе соединения Ag_8SnS_6 в среде диметилформамида $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ в качестве исходных компонентов использовали нитрат серебра и сульфид олова(IV). Для этого сначала SnCl_2 окислили до SnCl_4 в среде соляной кислоты пероксидом водорода, затем при взаимодействии SnCl_4 с $\text{CH}_3\text{CS}(\text{NH}_2)$ получили SnS_2 . AgNO_3 перемешали с SnS_2 в среде диметилформамида в мольных соотношениях 8 : 3 соответственно и переместили в автоклав. Синтез привели в температурном интервале 353–453 К в течение 48 часов. Уравнение реакции имеет следующий вид:



Полученный осадок несколько раз промыли 2 %-ной азотной кислотой, этанолом и дистиллированной водой, затем высушили при 353 К в вакуумной печи в течении 2 часов. Провели микроструктурный анализ (НІТАСНІ ТМ 3000) и установили, что синтезированное соединение является наночастицей. В зависимости от концентрации компонентов и температуры получают частицы разных размеров и форм.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА (пирометр НТР-70, прибор Термоскан-2) и РФА (2D PHASER «Bruker», CuK_α , 2 θ , 20–80 град.). По данным РФА установлено, что при 353–453 К полученное соединение Ag_8SnS_6 в основном находится в аморфном состоянии. После термической обработки интенсивность дифракционных линий соединения Ag_8SnS_6 согласуются с литературными данными. В результате их расшифровки получены следующие параметры орторомбической решетки (Пр.гр. $Pna2_1$): Ag_8SnS_6 $a = 15,3338$; $b = 7,5620$; $c = 10,7244$ Å.

Синтезированное нами соединение имело следующие температуры полиморфных переход и плавления: Ag_8SnS_6 (445; 1120К), которые близки к вышеуказанным литературным данным.

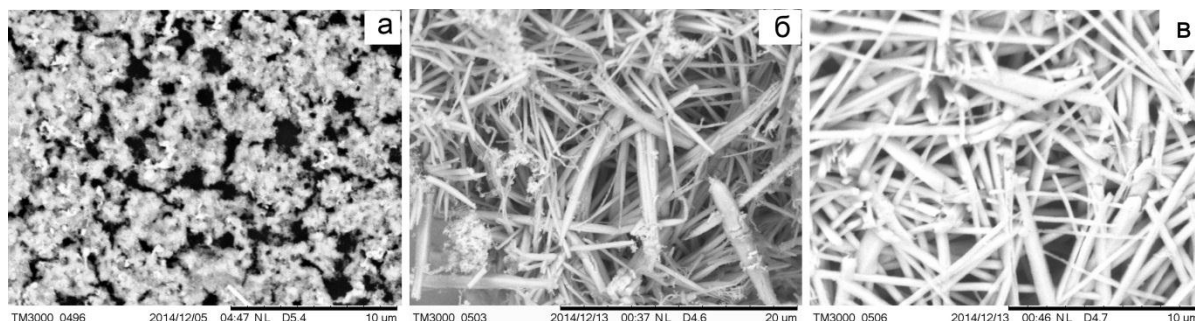


Рис. Микрофотография наночастиц соединения Ag_8SnS_6 при температурах а) 353 К; б) 403 К; в) 453 К

Установлено, что при $T \geq 370$ К начинается формирование наностержней, которое заканчивается при температуре 453 К (рис.). При температуре 453 К получают наностержни длиной 4–10 μm шириной 382–487 нм с высокой адгезией. Длина и ширина

наностержней в зависимости от концентрации компонентов и времени термической обработки меняются.

Список литературы

1. Бабанлы М.Б., Юсипов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ, 1993. 342 с.
2. Babanly M.B., Yusibov Y.A., Babanly N.B. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary Copper and Silver Chalcogenides / Electromotive force and measurement in Several systems. Ed.S. Kara. Intechweb. Org, 2011, P. 57–78. (ISBN 978-953-307-728-4).
3. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn et X} = \text{S, Se, Te}$) // Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, P. 2263–2275.
4. Wang N., Fan A.K. An experimental study of the Ag_2S – SnS_2 pseudobinary join // Neues Jahrb. Mineral., Abh. 1989. Vol. 160. P. 33–36.
5. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeildite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite). // Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. 1978. P. 269–272.

References

1. Babanly M.B., Yusibov Yu.A., Abishev B.T. Trekhromponentnye khalrogenidy na osnove medy i serebra. Baku: BGU, 1993. 342 s.
2. Babanly M.B., Yusibov Y.A., Babanly N.B. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary Copper and Silver Chalcogenides / Electromotive force and measurement in Several systems. Ed.S. Kara. Intechweb. Org, 2011, P. 57–78. (ISBN 978-953-307-728-4).
3. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn et X} = \text{S, Se, Te}$) // Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, P. 2263–2275.
4. Wang N., Fan A.K. An experimental study of the Ag_2S – SnS_2 pseudobinary join // Neues Jahrb. Mineral., Abh. 1989. Vol. 160. P. 33–36.
5. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeildite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite). // Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. 1978. P. 269–272.

УДК 544.228

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3\pm\delta}$

Данилова Валерия Валерьевна, магистрант, департамент «Химический факультет», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д.19, E-mail: lerochka575@mail.ru

Каймиева Ольга Сергеевна, аспирант, департамент «Химический факультет», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: kaimi-olga@mail.ru

Морозова Мария Витальевна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, департамент «Химический факультет», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: maria.morozova@urfu.ru

Буянова Елена Станиславовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, департамент «Химический факультет», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: elena.buyanova@urfu.ru

Актуальным на сегодняшний день является поиск новых электродных материалов для твердооксидных топливных элементов и катализаторов как альтернатива дорогостоящей платине. Так особый интерес представляют перовскитоподобные соединения на основе LaMnO_3 . Авторами [1] было показано, что допирование манганита лантана ионами Cu^{2+} способствует улучшению электропроводящих характеристик LaMnO_3 по сравнению с допированием такими элементами как Fe, Ni, Co, Cr, Zn. Также различные замещенные оксиды редкоземельных переходных металлов, имеющие перовскитоподобную кристаллическую структуру, показали значительный результат в качестве катализаторов для окисления CO [2, 3].

Цель работы: синтез, исследование структурных характеристик твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3\pm\delta}$, где Bi^{3+} и Cu^{2+} были выбраны в качестве допантов на позиции лантана и марганца соответственно.

Методы исследования: твердофазный метод синтеза, рентгенофазовый анализ, лазерная дифракция. Результаты: синтезированы твердые растворы общего состава $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3\pm\delta}$, исследованы их структурные характеристики.

Ключевые слова: твердооксидные топливные элементы, перовскитоподобные соединения, манганит лантана, электрод, электропроводящие характеристики.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS

$\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3\pm\delta}$

Valeria V. Danilova, undergraduate student, Ural Federal University, Institute of Natural Sciences, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: lerochka575@mail.ru

Olga S. Kaimieva, postgraduate student, Chemistry Department, Ural Federal University, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: kaimi-olga@mail.ru

Maria V. Morozova, Ph.D., Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Ural Federal University, Chemistry Department, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: maria.morozova@urfu.ru

Elena S. Buyanova, Ph.D., Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Ural Federal University, Chemistry Department, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: elena.buyanova@urfu.ru

Relevance: up-to-date is the search of new electrode materials for solid oxide fuel cells and catalysts as an alternative to the expensive platinum ones. So the special interest present the perovskite-like LaMnO_3 -based compounds. The authors [1] showed that substitution of lanthanum manganite by Cu^{2+} ions improves conductive characteristics of LaMnO_3 compared to those doped by such elements as Fe, Ni, Co, Cr, Zn. In parallel various substituted rare earth transition metal oxides with perovskite crystal structure showed significant results as catalysts for CO oxidation [2, 3].

The main aim of the present study: Synthesis, structural characteristics of solid solutions $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ system, where Bi^{3+} and Cu^{2+} were chosen as dopants into lanthanum and manganese positions, respectively.

The methods used in the study: solid-phase synthesis method, X-ray analysis, Laser diffraction.

The results: solid solutions of the $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ system were synthesized and their structural characteristics were investigated.

Key words: solid oxide fuel cells, perovskite compounds, lanthanum manganite, electrode, conductive characteristics.

Актуальным на сегодняшний день является поиск новых электродных материалов для твердооксидных топливных элементов и катализаторов как альтернатива дорогостоящей платине. Особый интерес представляют перовскитоподобные соединения на основе LaMnO_3 . Авторами [1] было показано, что допирование манганита лантана ионами Cu^{2+} способствует улучшению электропроводящих характеристик LaMnO_3 по сравнению с допированием такими элементами как Fe, Ni, Co, Cr, Zn. Также различные замещенные оксиды редкоземельных переходных металлов, имеющие перовскитоподобную кристаллическую структуру, показали значительный результат в качестве катализаторов для окисления CO [2, 3].

Целью настоящей работы является синтез, исследование структурных характеристик твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3\pm\delta}$, где в качестве допанта на позицию лантана был выбран Bi^{3+} , марганца – Cu^{2+} .

Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0,0 \dots 0,3$, $y = 0,0 \dots 0,2$) были получены твердофазным синтезом. В качестве исходных веществ были взяты: Bi_2O_3 , La_2O_3 , MnO_2 , CuO . Оксиды были тщательно перетерты в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. Синтез был проведен в температурном интервале $600 \dots 1270^\circ\text{C}$ с промежуточным перетиранием после каждой стадии отжига. Температуру повышали ступенчато: на 50°C ($600 \dots 700^\circ\text{C}$), на 100°C ($700 \dots 1270^\circ\text{C}$), время выдерживания на каждой стадии составило 8 часов. После 700°C отжиг порошкообразных образцов

проводили в спрессованных брикетах, диаметр которых равен 15 мм. Методом РФА было определено, что соединения обладают либо ромбоэдрической (Пр. гр. $R-3c$), либо орторомбической (Пр. гр. $Pbnm$, $Pnma$) структурой (табл. 1) в зависимости от состава. Были рассчитаны кристаллографические характеристики (табл. 2). Построены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки.

Таблица 1

 Фазовый состав $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Cu_yO_{3\pm\delta}$

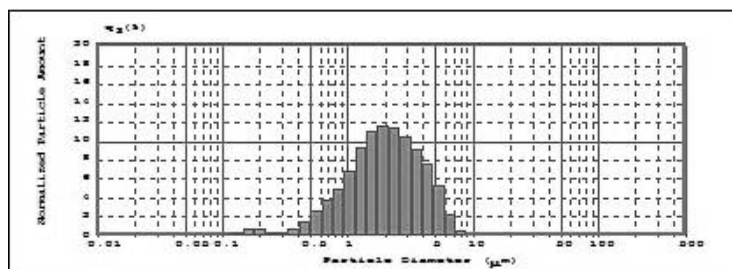
у	х	Структура основной фазы		Структура примесной фазы	
		формула	тип решетки	формула	тип решетки
0,0	0,0	$La_{0,93}MnO_3$	ромбоэдрическая (Пр. гр. $R-3c$)	—	
	0,0	$La_{0,93}MnO_3$			
0,1	0,1	$LaMnO_3$	орторомбическая (Пр. гр. $Pbnm$)	—	
	0,2	$La_{0,93}MnO_3$	ромбоэдрическая (Пр. гр. $R-3c$)	—	
	0,3	$La_{0,93}MnO_3$			
	0,3	$La_{0,93}MnO_3$			
0,2	0,0	$LaMnO_3$	орторомбическая (Пр. гр. $Pnma$)	—	
	0,1	$LaMnO_3$	ромбоэдрическая (Пр. гр. $R-3c$)	CuO	моноклинная (Пр. гр. Cc)
	0,2	$La_{0,93}MnO_3$			
	0,3	$La_{0,93}MnO_3$		—	

Методом лазерной дифракции найдено, что средний размер частиц порошков составляет 1...5 мкм (рис. 1). Проведены исследования полученных порошков и керамических брикетов методами, высокотемпературной рентгенографии, ДТА, сканирующей электронной микроскопии, определена объемная плотность спеченной керамики методом гидростатического взвешивания.

Таблица 2

 Кристаллографические характеристики $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Cu_yO_{3\pm\delta}$

у	х	а, Å	б, Å	с, Å	V, Å ³
0,0	0,0	5,52(9)	5,52(9)	13,33(4)	353,0(8)
0,1	0,0	5,53(4)	5,53(4)	13,32(5)	353,5(0)
	0,1	5,53(1)	5,86(9)	7,84(9)	254,8(4)
	0,2	5,53(1)	5,53(1)	13,37(9)	354,4(6)
	0,3	5,54(1)	5,54(1)	13,41(1)	356,6(6)
0,2	0,0	5,51(7)	5,51(7)	5,87(0)	252,6(7)
	0,1	5,53(8)	5,53(8)	13,34(2)	354,4(1)
	0,2	5,53(5)	5,53(5)	13,36(4)	354,6(8)
	0,3	5,53(9)	5,53(9)	13,39(1)	355,8(7)


 Рис. 1. График распределения частиц по размерам $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Cu_yO_{3\pm\delta}$

Таким образом, были получены соединения состава $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Cu_yO_{3\pm\delta}$ ($x = 0,0...0,3$,

$y = 0,0 \dots 0,2$), определены области гомогенности твердых растворов и их структурные характеристики.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №14-03-92605_KO_a

Список литературы

1. Ghosh K. Transition-element doping effects in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ / Ogale S.B., Ramesh R. et. al. // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59. P. 533.
2. Jia L. Influence of copper content on structural features and performance of prereduced $\text{La Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x < 1$) catalysts for methanol synthesis from CO_2/H_2 / Gao J., Fang W. et. al. // J. of Rare Earth. 2010. Vol. 28. P. 747–751.
3. Gallagher P.K. Preparation, Structure, and selected catalytic properties of the system $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-y}$ / Johnson D.W., Vogel E.M. // J. of American Ceramic Society. 1977. Vol. 60, No 1–2. P. 28–31.

УДК 54-165.2

ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА, СТРУКТУРНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ НИОБАТА ВИСМУТА

Емельянова Юлия Валерьевна, канд. хим. наук, ассистент кафедры аналитической химии, Уральский федеральный университет им. первого президента РФ Б.Н. Ельцина, Институт Естественных Наук, 600002, Россия, г. Екатеринбург, пр. Мира, 19, E-mail: bimevox@mail.ru

Шатохина Анастасия Николаевна, аспирант, Уральский федеральный университет имени первого Президента РФ Б.Н. Ельцина, Институт Естественных Наук, 600002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: hn1986@mail.ru

Левина Анастасия Александровна, бакалавр, департамент «Химический факультет», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: la34370@yandex.ru

Актуальность работы: современные направления исследования в химии твердого тела тесно связаны с получением и применением оксидных материалов, роль которых все больше возрастает благодаря возможности использования их в качестве ионных проводников, датчиков кислорода. Важное место в этом ряду занимают соединения на основе оксида висмута.

Целью работы является разработка составов, выявление оптимальных методов получения, структурных и электротранспортных характеристик сложных оксидов с кислородно-ионным типом проводимости.

Методы исследования: рентгенофазовый анализ, лазерная дифракция, СЭМ, импедансная спектроскопия.

Результаты: получены твердые растворы на основе замещенного ниобата висмута с общей формулой $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{7+\delta}$. Установлены области гомогенности, рассчитаны параметры решеток твердых растворов. Проведены исследования КТР, ДСК, СЭМ и ТГА спеченных образцов. Выявлено наличие примесной фазы в некоторых составах. Измерена электропроводность твердых растворов методом импедансной спектроскопии. Благодаря отсутствию фазовых переходов и средним значениям коэффициента термического расширения данные электролиты могут быть рекомендованы как материалы мембран для электрохимических устройств.

Ключевые слова: ниобат висмута, твердый раствор, двойное замещение, твердофазный метод синтеза, электропроводность, импедансная спектроскопия

PROCESSES OF SYNTHESIS, STRUCTURE AND FUNCTIONAL CHARACTERISTICS OF SOLID ELECTROLYTES BASED ON THE BISMUTH NIOBATES

Yulia V. Emelyanova, Ph.D., Assistant, Department of Analytic Chemistry, Ural Federation University, 19, Mira Street, Ekaterinburg, 600002, Russia, E-mail: bimevox@mail.ru

Anastasiya N. Shatohina, postgraduate student, Ural Federation University, 19, Mira Street, Ekaterinburg, 600002, Russia, E-mail: hn1986@mail.ru

Anastasiya A. Levina, student, Chemistry Department, Ural Federal University, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: la34370@yandex.ru

Relevance of the work: modern research directions in solid state chemistry science are closely connected to basic investigation and application of complex oxide materials which display promising characteristics for use as ionic conductors, oxygen sensors. An important place in this list is occupied by various complex bismuth oxides based compounds.

The main aim of the study: to define compositions, to reveal appropriate methods of synthesis, structural and electrochemical properties of the studied complex oxides with oxygen ion type of conductivity.

The methods used in the study: X-ray powder diffraction, laser diffraction, DSK, TGA, SEM, impedance spectroscopy.

The results: solid state solutions based on substituted bismuth niobates with general formula $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ were synthesized. Homogeneity ranges were estimated, unit cell parameters were calculated. The ceramic samples were obtained and studied by means of DSK, SEM and TGA methods. The presence of impurity phases in some samples was revealed. It is measured Total electrical conductivity of the solid solutions was studied by means of impedance spectroscopy method. According to the absence of phase transitions and thermal expansion coefficients average values the studied solid electrolytes can be recommended as materials of membranes of electrochemical devices.

Key words: bismuth niobate, solid solution, double substitution, solid state technique, electrical conductivity, impedance spectroscopy.

В ходе работы получены ниобаты висмута составов $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Er}, \text{La}$; $x = 0,1-0,9$, $\Delta x = 0,1$) по стандартной керамической технологии из стехиометрических смесей исходных оксидов. Образуется ограниченная область твердых растворов на основе Bi_3NbO_7 (табл. 1).

Области гомогенности замещенных ниобатов висмута

Сложный оксид	Область гомогенности
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$	$x \leq 0,1$
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{7-\delta}$	$x \leq 0,3$
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{7-\delta}$	$x \leq 0,2$
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$	$x \leq 1,0$

Замена твердофазной технологии синтеза на метод пиролиза жидких прекурсоров или применение механоактивации не вносит изменений в общую картину и не снижает температуру отжига. Все однофазные образцы имеют кубическую структуру Bi_3NbO_7 (Пр.гр. $Fm3m$). С увеличением концентрации допанта наряду с основной кубической фазой Bi_3NbO_7 появляется примесная кубическая фаза – « δ' -фаза». Она отличается от δ -фазы строением анионной кислородной подрешетки. Такие различия не отражаются на рентгеновской порошковой дифрактограмме, вид которой близок для обеих фаз [1, 2]. Для серии $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{7-\delta}$ при $x = 0,4$ обнаружено расщепление пиков с преобладанием основной фазы Bi_3NbO_7 , при $x = 0,5$ содержание δ' -фазы начинает увеличиваться, а основной фазы уменьшаться, вследствие чего значение параметра решетки резко падает. Для сложных оксидов $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ наличие δ' -фазы можно предполагать по немономонному изменению параметров элементарной ячейки и уширению пиков в области средних концентраций допанта ($x = 0,3..0,7$), что характерно для смеси изоструктурных соединений с близкими параметрами элементарной ячейки.

Анализ изображений СЭМ показал, что недопированный Bi_3NbO_7 (рис. 1, а) гомогенный, что согласуется с данными РФА. Соотношение по металлическим компонентам соответствует формульному значению с точностью до ошибки эксперимента. На рис. 1, б представлено изображение скола керамического брикета на основе $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_{7-\delta}$, показывающее формирование пористой гомогенной керамики. Размер частиц порошков лежит в пределах 1–20 мкм. При формировании керамики размер зерен существенно не увеличивается, отклонения в составе зерен не наблюдается.

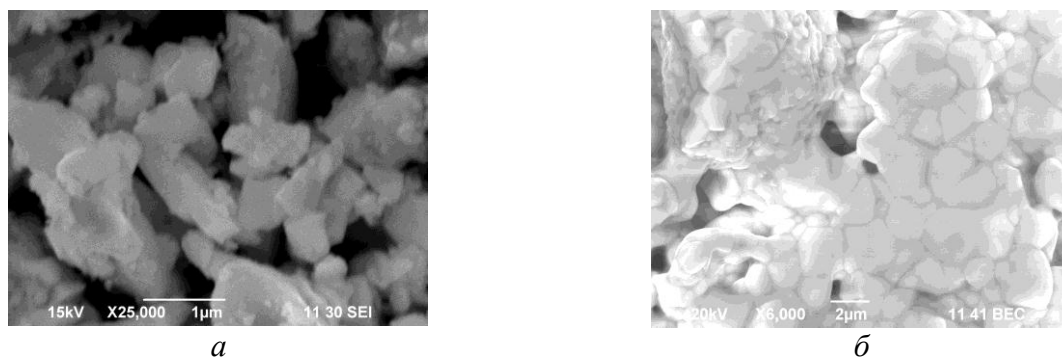


Рис. 1. Примеры СЭМ-изображений для ниобатов висмута: а) Bi_3NbO_7 ; б) скол керамического брикета $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_{7-\delta}$

Для Bi_3NbO_7 , допированного железом и эрбием, наблюдается неравномерно распределение элемента-допанта по образцу. В случае допанта эрбия это подтверждает гипотезу о формировании второй, изоструктурной кубической фазы, обогащенной эрбием, относительно фазы, более обогащенной ниобием. При использовании в качестве допанта железа примесный феррит висмута не фиксируется рентгенографически из-за его малого содержания (менее 1–3%).

Проведена оценка объемной плотности и полной пористости керамики. Установлено, что общая пористость керамики замещенных ниобатов висмута составляет в среднем 6 %.

В работе была проведена аттестация электропроводящих свойств $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$. Исследования температурной зависимости электропроводности проводили в интервале температур 850–300 °С в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии. Измерения проводились двухконтактным методом с платиновыми электродами на предварительно подготовленных спеченных брикетах. Рассчитанные из импедансных измерений, данные по общей электропроводности представлены в виде графиков температурной зависимости электропроводности (рис. 2). Общий вид температурных зависимостей электропроводности для изучаемых ниобатов висмута является типичным для ионных проводников, на зависимостях $\lg(\sigma) - 10^3/T$ исследованных соединений отсутствуют перегибы, что подтверждает отсутствие фазовых переходов.

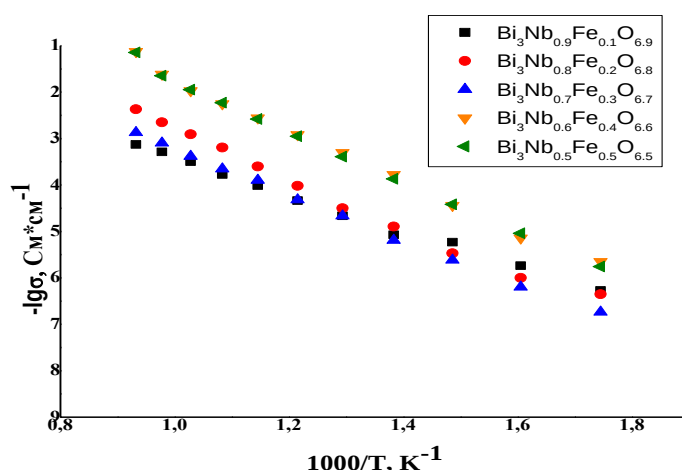


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7\pm\delta}$

Наилучшие значения электропроводности показали образцы $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Er}$, при $x \geq 0,4$). Можно утверждать, что исследованные соединения проявляют себя как перспективные электролиты в средней области температур.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ №14-03-31191

Список литературы

1. Abrahams I. Defect structure in $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{7-x/2}$ / Abrahams I., Krok F., Wrobel W., Kozanecka-Szmigiel A., Chan S. C. M. // Solid State Ionics. 2008. Vol. 179. P. 2–8
2. M. Leszczynska. Structural and electrical properties of $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-x}$ / M. Leszczynska, M. Holdynski, F. Krok, I. Abrahams, X. Liu, W. Wrobel // Solid State Ionics. 2010. Vol. 181. P. 796–811

УДК 544-16

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, ЗАМЕЩЕННЫХ ВАНАДИЕМ И ЦИРКОНИЕМ

Еремина Кристина Сергеевна, магистрант, Уральский федеральный университет, Институт естественных наук, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: eremina209@mail.ru

Михайловская Зоя Алексеевна, канд. хим. наук, науч. сотр., Уральский федеральный университет, Институт естественных наук, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: zozoikina@mail.ru

Буянова Елена Станиславовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Уральский федеральный университет, Институт естественных наук, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: elena.buyanova@urfu.ru

Морозова Мария Витальевна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Уральский федеральный университет, Институт естественных наук, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: morpheu_usu@mail.ru

Актуальность. Работа посвящена изучению процессов синтеза и строения низкосимметричных кислород-проводящих молибдатов висмута на основе $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$. Они недостаточно хорошо исследованы, однако по совокупности свойств могут представлять собой альтернативу известным материалам для электрохимических мембран, кислородных сенсоров и сепараторов, каталитических устройств и топливных элементов, что особенно актуально ввиду потенциального истощения традиционных энергетических ресурсов.

Цель работы: получение и исследование физико-химических свойств замещенных ванадием и цирконием молибдатов висмута с общими формулами $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ ($x = 0,05; 0,1 \dots 1$ с шагом 0,1) и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ ($x = 0,05; 0,1 \dots 0,5$ с шагом 0,1).

Методы исследования: твердофазный метод синтеза, рентгенофазовый анализ, лазерная дифракция, растровая электронная микроскопия, импедансная спектроскопия.

Результаты: синтезированы молибдаты висмута, замещенные ванадием и цирконием. Изучены их структурные особенности. Изучены характеристики порошков и керамики. Электропроводность исследована методом импедансной спектроскопии.

Ключевые слова: кислородно-ионные проводники, сложные оксиды, молибдаты висмута, колончатая структура, анизотропия.

SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES OF V, Zr – SUBSTITUTED BISMUTH MOLIBDATES $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$

Kristina S. Eremina, undergraduate student, Ural Federal University, Institute of Natural Sciences, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: eremina209@mail.ru

Zoya A. Mikhailovskaya, Ph.D., Researcher, Ural Federal University, Institute of Natural Sciences, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: zozoikina@mail.ru

Elena S. Buyanova, Ph.D., Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Ural Federal University, Institute of Natural Sciences, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: elena.buyanova@urfu.ru

Maria V. Morozova, Ph.D., Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Ural Federal University, Institute of Natural Sciences, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: maria.morozova@urfu.ru

Relevance. The present work is devoted to investigation of synthesis processes, structure and properties of low-symmetry $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ -based bismuth molybdates. They are not well studied, but according to the complex of their properties they may represent an alternative to the known materials for electrochemical membrane separators and oxygen sensors, catalytic devices and fuel cells, which is especially important because of the potential depletion of traditional energy resources.

The main aim of the study: To obtain and study the physicochemical properties of vanadium- and zirconium-substituted bismuth molybdate with the general formulae $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ ($x = 0,05, 0,1 \dots 1,0$ where increment is 0,1) and $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ ($x = 0,05; 0,1 \dots 0,5$ where increment is 0,1).

The methods used in the study: conventional solid-phase synthesis method, X-ray powder diffraction, laser diffraction, scanning electron microscopy, impedance spectroscopy.

The results: Vanadium and zirconium substituted bismuth molybdates were synthesized. The structural features were investigated. The characteristics of powders and ceramics were determined. Electrical conductivity was investigated by means of impedance spectroscopy method.

Key words: oxygen- ion conductors, complex oxides, molybdates of bismuth, columnar structure, anisotropy.

Молибдаты висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ и твердые растворы на их основе, содержащие в структуре колончатые фрагменты $[\text{Bi}_{13}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$, тетраэдры MoO_4 и изолированные ионы Bi, обладают кислородно-ионной проводимостью, причем перенос заряда в структуре осуществляется анизотропно, вдоль колонок [1].

Работа посвящена исследованию возможности получения и анализу свойств замещенных ванадием и цирконием молибдатов висмута с общими формулами $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{34}$ ($x = 0,05; 0,1 \dots 1,0$ с шагом 0,1) и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{34}$ ($x = 0,05; 0,1 \dots 0,5$ с шагом 0,1), установлению специфики данных соединений.

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии [2]. В качестве исходных веществ были использованы оксиды: Bi_2O_3 , MoO_3 , ZrO_2 , V_2O_5 , взятые в стехиометрических соотношениях. Исходная смесь была тщательно перетерта в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. После чего прессовались брикеты, которые были подвержены термообработке при температуре 550°C с последующим закаливанием. Затем таблетки снова подвергались диспергированию, заново прессовались, отжигались и закалялись при температуре 850°C .

Фазовый состав контролировали методом РФА. Примеры рентгенограмм образцов приведены на рис. 1. Установлены области гомогенности твердых растворов замещения и границы существования полиморфных модификаций. Для составов $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ область гомогенности ограничена значением $x = 0,3$, для $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ $x = 0,6$. Твердые растворы имеют структуру матричного соединения $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34-\delta}$ (моноклинная симметрия, пространственная группа $P2_1/C$, либо триклинная симметрия, пространственная группа $P-1$ [3] в зависимости от состава).

Рассчитаны параметры элементарной ячейки твердых растворов. Морфология порошков и брикетов исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Электропроводность твердых растворов изучена методом импедансной спектроскопии. Подобраны эквивалентные схемы, моделирующие процессы переноса. По результатам импедансных измерений построены температурные и концентрационные зависимости проводимости, приведенные на рис. 2.

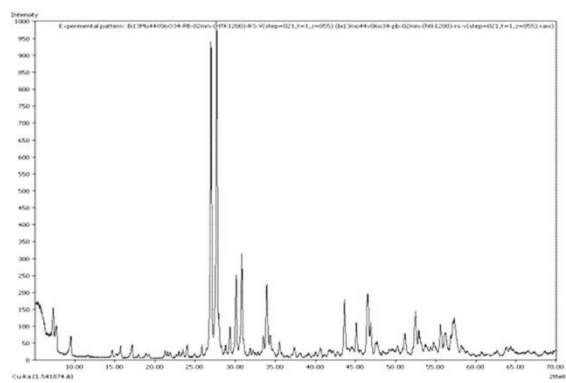
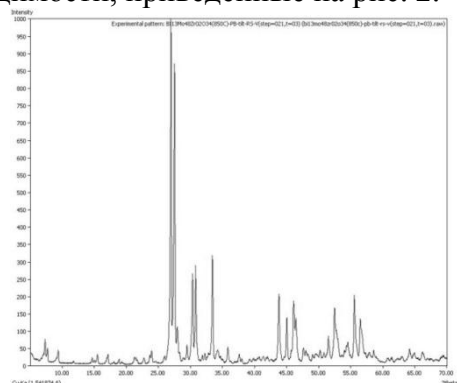


Рис. 1. а) Рентгенограмма образца $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{34,5}$. Триклинная симметрия, пр. гр. $P-1$, $a = 11,795 \text{ \AA}$, $b = 5,799 \text{ \AA}$, $c = 24,777 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,02^\circ$, $\beta = 102,72^\circ$, $\gamma = 89,91^\circ$, $V = 1651,69 \text{ \AA}^3$
 б) Рентгенограмма образца $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4,4}\text{V}_{0,6}\text{O}_{34\pm\delta}$. Моноклинная симметрия, пр. гр. P_12/C , $a = 11,636 \text{ \AA}$, $b = 5,798 \text{ \AA}$, $c = 24,594 \text{ \AA}$, $\beta = 101,69^\circ$, $V = 1624,20 \text{ \AA}^3$

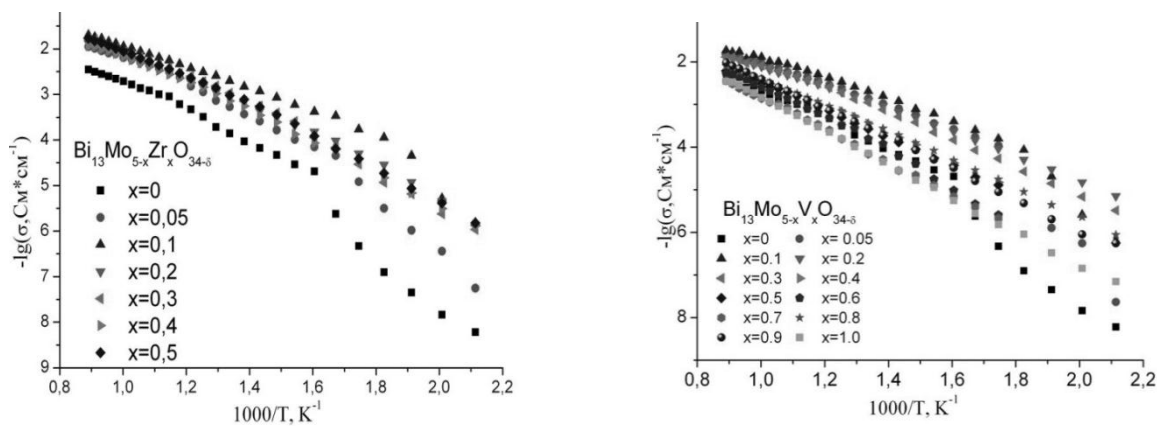


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ (а) и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ (б)

Выводы: показана возможность формирования твердых растворов на основе молибдата висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ ($x = 0 \dots 0,5$) и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ ($x = 0 \dots 1$). Установлены области гомогенности твердых растворов замещения и границы существования полиморфных модификаций, рассчитаны структурные параметры соединений. Выявлены составы, обладающие максимальной электропроводностью: $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{34\pm\delta}$ и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{34\pm\delta}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-92605 КО_а

Список литературы

1. Enjalbert R $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}\text{E}_{12}]_n$ Columns and Lone Pairs E in $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_4\text{VO}_{34}\text{E}_{13}$: Synthesis, Crystal Structure, and Chemistry of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ System / Hasselmann G., Galy J // Solid State Chem. 1997. Vol. 131, No 2. P. 236–245.
2. Batist P. A The catalytic oxidation of 1-butene over bismuth molybdate catalysts: IV. Dependence of activity on the structures of the catalysts / Der Kinderen A. H. W. M, Leeuwenburgh Y. et al. // Catalysis. 1968. Vol. 12, No 1. P. 45–60.
3. Boivin J.C. Structural and electrochemical features of fast oxide ion conductors // Int. J. Inorg. Mat. 2001. Vol. 3, No5. P. 1261–1266.

УДК 539, 547

АДСОРБЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НИТРИЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДИФЕНИЛОКСИДНЫЙ ФРАГМЕНТ, НА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Ермакова Татьяна Александровна, канд. хим. наук, доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения, Волгоградский государственный университет, институт приоритетных технологий, 400062, Россия, г. Волгоград, пр. Университетский, 100,
E-mail: taermakova09@mail.ru

Давлетова Олеся Александровна, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения, Волгоградский государственный университет, институт приоритетных технологий, 400062, Россия, г. Волгоград, пр. Университетский, 100,
E-mail: olessya.08@mail.ru

Кулбасова Айнур Кумаровна, студент 3 курса направления подготовки «Наноинженерия», Волгоградский государственный университет, институт приоритетных технологий, 400062, Россия, г. Волгоград, пр. Университетский, 100, E-mail: k_a_k_1301@mail.ru

Корчагина Татьяна Константиновна, канд. хим. наук, доцент кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза, Волгоградский государственный технический университет, химический факультет, 400005, Россия, г. Волгоград, пр. им. Ленина, 27,
E-mail: tatkorchagina@mail.ru

Попов Юрий Васильевич, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой технологии органического и нефтехимического синтеза, Волгоградский государственный технический университет, химический факультет, 400005, Россия, г. Волгоград, пр. им. Ленина, 28,
E-mail: tons@vstu.ru

В представленной работе изучены сорбционные свойства углеродных нанотрубок. Предсказана возможность создания новых наноматериалов, которые могут использоваться для целенаправленной доставки лекарственных веществ внутри живых организмов. Проведены квантово-химические расчеты процесса адсорбции биологически активных веществ, содержащих дифенилоксидный фрагмент, на внешней поверхности углеродных нанотрубок. Оптимизирована геометрия атомных систем – углеродных нанотрубок (УНТ) и биологически активных нитрилов, определены межатомные расстояния. Получены профили поверхностной потенциальной энергии взаимодействия биологически активных нитрилов – 1,2-ди(феноксифенил)-2 цианоэтилена, 1-(3-феноксифенил)-2 цианоэтилена – с углеродными нанотрубками.

Ключевые слова: адсорбция, углеродные нанотрубки, биологически активные вещества, нитрилы, дифенилоксидный фрагмент, квантово-химические расчеты.

ADSORPTION OF BIOLOGICALLY ACTIVE NITRILES CONTAINING THE DIFENILOKSIDNY FRAGMENT ON THE EXTERNAL SURFACE OF CARBON NANOTUBES

Tatyana A. Ermakova, Ph.D., Associate Professor of judicial examination and physical materials science, Volgograd state university, institute of priority technologies, 100, Universitetsky Avenue, Volgograd, 400061, Russia, E-mail: taermakova09@mail.ru

Olesya A. Davletova, Ph.D., Associate Professor of judicial examination and physical materials science, Volgograd state university, institute of priority technologies, 100, Universitetsky Avenue, Volgograd, 400061, Russia, E-mail: olessya .08@mail.ru

Aynur K. Kulbasova, student 3 courses of the direction of preparation of “Nanoinzheneriya”, Volgograd state university, institute of priority technologies, 100, Universitetsky Avenue, Volgograd, 400061, Russia, E-mail: k_a_k_1301@mail.ru

Tatyana K. Korchagina, Ph.D., Associate Professor of technology of organic and petrochemical synthesis, Volgograd state technical university, chemical faculty, 27, Lenin Avenue, Volgograd, 400005, Russia, E-mail: tatkorchagina@mail.ru

Yury V. Popov, D.Sc., Professor, manager of chair of technology of organic and petrochemical synthesis, Volgograd state technical university, chemical faculty, 28, Lenin Avenue, Volgograd, 400005, Russia, E-mail: tons@vstu.ru

In the presented work sorption properties of carbon nanotubes are studied. Possibility of creation of new nanomaterials which can be used for purposeful delivery of medicinal substances in live organisms is predicted. Quantum and chemical calculations of process of adsorption of biologically active agents containing a difeniloksidny fragment on an external surface of carbon nanotubes are carried out. The geometry of nuclear systems – carbon nanotubes (UNT) and biologically active nitriles is optimized, interatomic distances are defined. Profiles of superficial potential energy of interaction of biologically active nitriles are received – 1,2 di(fenoksifenil)-2 tsianoetilen, 1-(3-fenoksifenil)-2 tsianoetilen – with carbon nanotubes.

Key words: adsorption, carbon nanotubes, biologically active agents, nitriles, a difeniloksidny fragment, quantum and chemical calculations.

Замкнутые поверхностные структуры углерода (фуллерены и нанотрубки) проявляют ряд специфических свойств, позволяющих использовать их в качестве особых материалов и рассматривать в качестве интересных физических объектов и химических систем. Замечательная особенность углеродных нанотрубок (УНТ) связана с их уникальными сорбционными характеристиками: сильно искривлённая поверхность нанотрубки, полностью состоящей из поверхностных атомов (в случае одностенной УНТ), позволяет адсорбировать на её поверхности органические молекулы – вещества, содержащие дифенилоксидный фрагмент, которые являются новыми структурами, характеризующиеся высокими показателями подобия известным лекарственным веществам и отсутствием у соединений выраженных токсических свойств, а также проявляющими широкий спектр фармакологических свойств [1, 2]. В связи с этим сочетание возможностей транспорта УНТ, модифицированных биологически активными молекулами, может привести к созданию новых наноматериалов для целенаправленной доставки лекарственных веществ внутри живых организмов [3].

В работе представлены квантово-химические исследования адсорбционного взаимодействия углеродных нанотрубок с биологически активными веществами – 1,2-ди-(феноксифенил)-2-цианоэтиленом и 1-(3-феноксифенил)-2-цианоэтиленом, с помощью полуэмпирической схемы PM6 в программном пакете Gaussian. Для расчетов были использованы модели углеродных нанотрубок типа armchair (2,5), (5,5) и (6,6). В результате выполненных расчетов была проведена оптимизация геометрий атомных систем и были выявлены особенности пространственной конфигурации молекул.

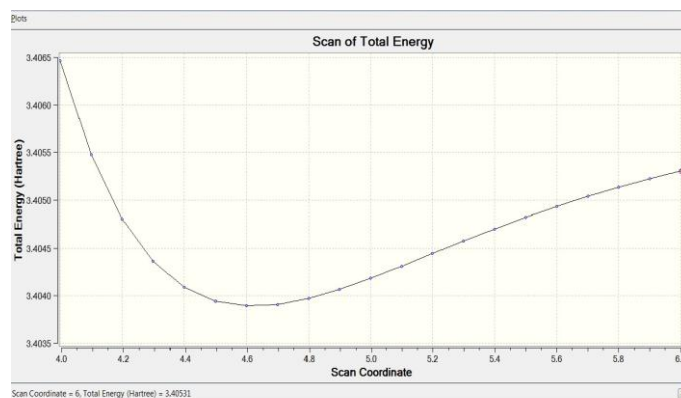


Рис. 1. Энергетическая зависимость адсорбционного взаимодействия 1,2-ди-(феноксифенил)-2 цианоэтилена с УНТ (6,6)

Для адсорбирующихся биологически активных нитрилов были рассмотрены варианты одноцентрового присоединения к поверхности УНТ через различные адсорбционные центры, в качестве которых выступили атомы кислорода и азота. Выполненные расчеты позволили построить профиль поверхности потенциальной энергии для процесса адсорбции. Анализ энергетических кривых установил, что молекулы нитрилов адсорбируется на

поверхности УНТ, что подтверждается наличием минимума на энергетических кривых (рис. 1, 2).



Рис. 2. Энергетическая зависимость адсорбционного взаимодействия 1-(3-феноксифенил)-2 цианоэтилена с УНТ (6,6)

Анализ полученных данных показал, что адсорбция биологически активных веществ, содержащих дифенилоксидный фрагмент, возможна на внешней поверхности углеродных нанотрубок. При этом межатомное расстояние варьируется от 3 до 3,6 Å, энергия адсорбционного взаимодействия биологически активных нитрилов составляет 1,2–1,4 эВ в случае присоединения молекул к УНТ атомом азота, а энергия адсорбции данных молекул присоединенных к УНТ атомом кислорода – 2,6–3,4 эВ.

Список литературы

1. Попов Ю. В. Синтез 2-(3-феноксibenзоил)циклогексанона / Ю. В. Попов и [др.] // Журнал общей химии. 2012. Т. 82, вып. 7. С. 1220–1221.
2. Kravchenko A. A. The semiempirical research the adsorption of biologically active molecules on the quter surface of carbon nanotubes / A. A. Kravchenko, T.A. Ermakova, O. A. Davletova, I.V. Zaporotskova, T. K. Korchagina, U.V. Popov, G. A. Kalmikova // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2014. Vol. 5 (1). P. 98–100.
3. Пиотровский Л. Б. Фуллерены в биологии / Пиотровский Л. Б., Киселев О. И. СПб.: Издательство «Росток», 2006 С. 246–251.

References

1. Popov Yu. V. Sintez 2-(3-fenoksibenzoil)ciklogeksanona / Yu. V. Popov i [dr.] // Zhurnal obschej himii. 2012. T. 82, vyp. 7. S. 1220–1221.
2. Kravchenko A. A. The semiempirical research the adsorption of biologically active molecules on the quter surface of carbon nanotubes / A. A. Kravchenko, T.A. Ermakova, O. A. Davletova, I.V. Zaporotskova, T. K. Korchagina, U.V. Popov, G. A. Kalmikova // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2014. Vol. 5 (1). P. 98–100.
3. Piotrovskij L. B. Fullereny v biologii / Piotrovskij L. B., Kiselev O. I. SPb.: Izdatel'stvo «Rostok», 2006 S. 246–251.

УДК 547.1'186;546.268.2;539.26

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИБРОМИДА ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ С КАРБАМИДОМ

Жидков Владимир Владимирович, канд. хим. наук, доцент кафедры химии, Благовещенский государственный педагогический университет, естественно-географический факультет, Лаборатория химии элементоорганических соединений, 675000, Россия, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104,
E-mail: jvvl@mail.ru

Егорова Ирина Владимировна, д-р хим. наук, профессор кафедры химии, Благовещенский государственный педагогический университет, естественно-географический факультет, Лаборатория химии элементоорганических соединений, 675000, Россия, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104, E-mail: bgpu.chim.egorova@mail.ru

Гринишак Иван Петрович, аспирант, Благовещенский государственный педагогический университет, естественно-географический факультет, Лаборатория химии элементоорганических соединений, 675000, Россия, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104, E-mail: grinishak_3@mail.ru

Актуальность работы обусловлена проблемами синтеза устойчивых органических соединений сурьмы(V). Арильные соединения сурьмы(V) селективно окисляют, *O*-, *C*-, *N*-фенилируют органические субстраты. Исследования последних лет обнаружили, что соединения сурьмы проявляют практически важные свойства сверхпроводящих, сегнетоэлектрических и магнитных материалов, полупроводников, полимеров [1–3]. В связи с этим актуальна разработка способов получения органических соединений сурьмы(V) и установление их строения. Изучение методов синтеза, несомненно, позволит расширить ряд объектов фундаментальных и прикладных исследований. Установление структур сурьмаорганических соединений внесет вклад в развитие теории химической связи.

Цель работы заключалась в изучении реакции дибромид трифенилсурьмы с карбамидом и установлении строения продукта реакции.

Методы: химический эксперимент, рентгеноструктурный анализ.

Результаты: изучена реакция дибромид трифенилсурьмы с карбамидом. Сплавление указанных веществ приводит к образованию μ -оксобис[(изоцианато)трифенилсурьме]. Строение продукта доказано методом рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: дибромид трифенилсурьмы, карбамид, μ -оксобис[(изоцианато)трифенилсурьма], синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

INTERACTION TRIPHENYLANTIMONY DIBROMIDE WITH UREA

Vladimir V. Zhidkov, Ph.D., Associate Professor of Chemistry since, Blagoveschensk State Pedagogical University, Natural geography Department, Laboratory of Organoelement Compounds, 104, Lenina street, Blagoveschensk, 675000, Russia, E-mail: jvlvl@mail.ru

Irina V. Egorova, D.Sc., Professor of Chemistry since, Blagoveschensk State Pedagogical University, Natural geography Department, Laboratory of Organoelement Compounds, 104, Lenina street, Blagoveschensk, 675000, Russia, E-mail: bgpu.chim.egorova@mail.ru

Ivan P. Grinishak, postgraduate student, Blagoveschensk State Pedagogical University, Natural geography Department, Laboratory of Organoelement Compounds, 104, Lenina street, Blagoveschensk, 675000, Russia, E-mail: grinishak_3@mail.ru

Relevance of the work. The work deals with actual problems of synthesis of stable organic compounds of antimony(V). Aryl antimony(V) compounds selectively oxidize and *O*-, *C*-, *N*-phenylate organic substrates. Recent studies have found that pentavalent antimony compounds exhibit practically useful superconducting, ferroelectric, and magnetic properties, may serve as semiconductors and polymers. In this connection, development of methods of synthesis of organic compounds of antimony (V), and recognition of their structure is important. Study of methods of synthesis should increase the number of objects of fundamental and applied researches. Recognition of structures of organoantimony compounds contribute to the development of the theory of chemical bonding.

Aim of this work was to study the reaction of triphenylantimony dibromide with carbamide and determine the structure of the reaction product.

Methods: chemistry experiment, X-ray analysis.

Results: the reaction of triphenylantimony dibromide with urea was studied. Fusion of these substances leads to the formation of μ -oxobis[isocyanatotriphenylantimony]. The structure of the product was proved by X-ray analysis.

Key words: triphenylantimony dibromide, urea, carbamide, μ -oxobis[isocyanatotriphenylantimony], synthesis, structure, X-ray analysis.

Среди соединений общей формулы R_3SbX_2 диизоцианаты органилсурьмы(V) описаны лишь на нескольких примерах. Так, диизоцианаты трибутил- или три-*i*-бутилсурьмы образуются при сплавлении (130–140 °C) оксида (или дигидроксида) триалкилсурьмы с мочевиной в вакууме [4]. Другим способом синтеза диизоцианатов трибутил- или три-*i*-

бутилсурьмы является реакция обмена дихлорида триорганилсурьмы с соответствующими солями серебра (щелочных металлов) [5].

Перемешиванием дихлорида триметил- или трифенилсурьмы с цианатом серебра в сухом эфире получены диизоцианаты триметилсурьмы или трифенилсурьмы [6, 7]. Проведение этих реакций в метаноле или ацетоне приводит к образованию соединений, содержащих мостиковый атом кислорода – μ -оксобис[(изоцианато)триарилсурьме] [7].

Ранее установлено, хлорид или бромид тетрафенилсурьмы реагирует при 180 °С с образованием цианамид тетрафенилсурьмы [8].

Метод получения μ -оксобис[(изоцианато)трифенилсурьмы] сплавлением дигалогенида трифенилсурьмы с мочевиной и строение этого соединения в литературе не описаны.

Взаимодействие дибромида трифенилсурьмы с карбамидом (155 °С) приводит к образованию μ -оксобис[(изоцианато)трифенилсурьмы] **I** с выходом 58 %. По данным рентгеноструктурного анализа основу кристаллической структуры составляют мономерные молекулы **I**, сольватированные молекулами 1,4-диоксана (рис. 1). Атомы сурьмы соединения **I**, как и в большинстве соединений общей формулы $(Ar_3SbX)_2O$, где X – органический или неорганический лиганд, имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию [9].

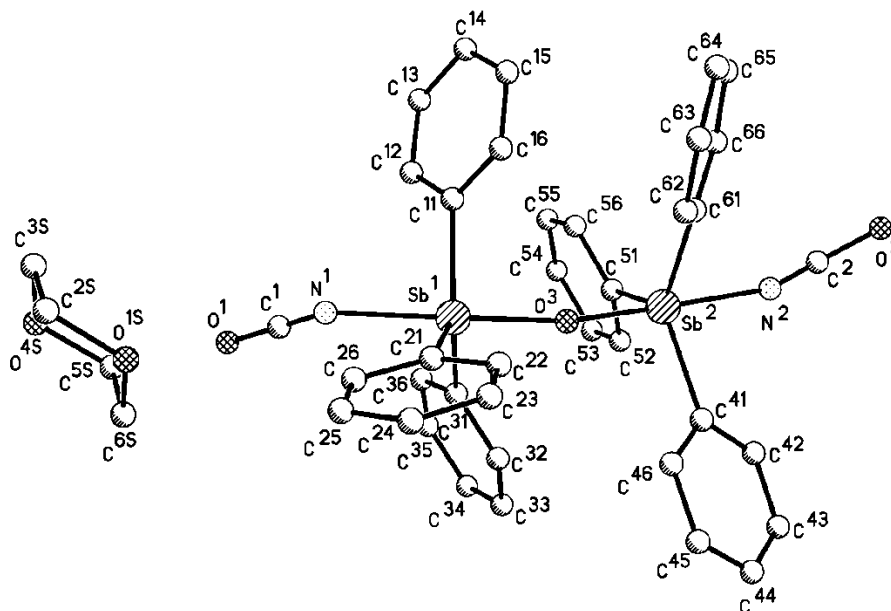


Рис. 1. Общий вид молекулы (**I**). Атомы водорода не показаны

Апикальные положения занимают мостиковый атом кислорода и изоциано-группы. Аксиальные углы NSbO составляют 177,30(19) и 179,12(19)°. В экваториальной плоскости находятся фенильные заместители. Суммы экваториальных углов равны 359,3 и 359,1°. Длины связей Sb–C в соединении **I** находятся в интервале 2,092(6)–2,115(6) Å. Имеет место увеличение длин связей Sb–N [2,250(5) и 2,258(7) Å (сумма ковалентных радиусов атомов сурьмы и азота 2,15 Å [10]) и отклонение угла SbOSb [142,6(2)°] от 180°. Расстояния Sb–O [1,980(4) и 1,983(4) Å] несколько меньше суммы ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода 2,14 Å [10].

Список литературы

1. Nomura R. Regioselectiv cycloaddition of 1,2-disubstituted aziridines to heterocumulenes catalyzed by organoantimony halides / R. Nomura, T. Nakano, Y. Nishio, S. Ogawa, A. Ninagawa, H. Matsuda // Chem. Ber. 1989. Bd. 122. S. 2407–2409.
2. Huang Y.-Z. Stereoselective addition of allylstibonium bromide to aldehydes. / Y.-Z. Huang, C. Zhang, C. Chen, G.-Z. Guo // J. Organomet. Chem. 1991. Vol. 412. P. 47–52.

3. Stolyarova T.E. N- and O-arylation with triphenylantimony ortho-phenylenedioxides. / T.E. Stolyarova, A.S. Shavyr, J.-P. Finet, A.Yu. Fedorov // Russian Chemical Bulletin. International Edition. 2003. Vol. 52, Is.8. P. 1736–1739.
4. Stamm W. Organometallic Isocyanates and Isocyanurates of Groups IV and V¹ / W. Stamm // J. Org. Chem. 1965. Vol. 30. Is. 3. P. 693–695.
5. Challenger F. / F. Challenger, V.K. Wilson. Dicyanates and dibenzoates of triphenylbismuthine and triphenylstibine // J. Chem. Soc. 1927. P. 209–213.
6. Goel R.G. Organoantimony(V) pseudohalides / R.G. Goel, D.R. Ridley // Inorg. Nucl. Chem. Letters. 1971. Vol. 7. P. 21–23.
7. Goel R.G. Organoantimony Compounds. IV. Preparation, Characterization and Vibrational Spectra of Trimethyl and Triphenylantimony Diazides and Diisocyanates / R.G. Goel, D.R. Ridley // Inorganic Chemistry. 1974. Vol. 13, Is. 5. P. 1252–1255.
8. Егорова И.В. Синтез и строение цианамид тетрафенилсурьмы / И.В. Егорова, В.В. Жидков, И.П. Гринишак, А.А. Раханский // Журнал общей химии. 2014. Т. 84., В. 7. С. 1176–1178.
9. Cambridge Structural Database System, Version 5.36, 2015.
10. Бацанов С.С. Атомные радиусы элементов // Журнал неорганической химии. 1991. Т. 36, Вып. 12. С. 3015–3037.

References

1. Nomura R. Regioselectiv cycloaddition of 1,2-disubstituted aziridines to heterocumulenes catalyzed by organoantimony halides / R. Nomura, T. Nakano, Y. Nishio, S. Ogawa, A. Ninagawa, H. Matsuda // Chem. Ber. 1989. Bd. 122. S. 2407–2409.
2. Huang Y.-Z. Stereoselective addition of allylstibonium bromide to aldehydes. / Y.-Z. Huang, C. Zhang, C. Chen, G.-Z. Guo // J. Organomet. Chem. 1991. Vol. 412. P. 47–52.
3. Stolyarova T.E. N- and O-arylation with triphenylantimony ortho-phenylenedioxides. / T.E. Stolyarova, A.S. Shavyr // Russian Chemical Bulletin. International Edition. 2003. Vol. 52, Is.8. P. 1736–1739.
4. Stamm W. Organometallic Isocyanates and Isocyanurates of Groups IV and V¹ / W. Stamm // J. Org. Chem. 1965. Vol. 30. Is. 3. P. 693–695.
5. Challenger F. / F. Challenger, V.K. Wilson. Dicyanates and dibenzoates of triphenylbismuthine and triphenylstibine // J. Chem. Soc. 1927. P. 209–213.
6. Goel R.G. Organoantimony(V) pseudohalides / R.G. Goel, D.R. Ridley // Inorg. Nucl. Chem. Letters. 1971. Vol. 7. P. 21–23.
7. Goel R.G. Organoantimony Compounds. IV. Preparation, Characterization and Vibrational Spectra of Trimethyl and Triphenylantimony Diazides and Diisocyanates / R.G. Goel, D.R. Ridley // Inorganic Chemistry. 1974. Vol. 13, Is. 5. P. 1252–1255.
8. Егорова И.В. Синтез и строение цианамид тетрафенилсурьмы / И.В. Егорова, В.В. Жидков, И.П. Гринишак, А.А. Раханский // Журнал общей химии. 2014. Т. 84., В. 7. С. 1176–1178.
9. Cambridge Structural Database System, Version 5.36, 2015.
10. Бацинов С.С. Атомные радиусы элементов // Журнал неорганической химии. 1991. Т. 36, Вып. 12. С. 3015–3037.

УДК 667.621

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Захарова Надежда Александровна, аспирант, Ярославский государственный технический университет, химико-технологический факультет, 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88а, E-mail: nadezhda.zakharova.yar@mail.ru

Гордеев Евгений Валерьевич, техн. директор ООО «ПКФ», 150044, Россия, г. Ярославль, ул. Промышленная, 20 «Б», E-mail: starshiy@real-beton.com

Индейкин Евгений Агубекирович, канд. хим. наук, профессор кафедры химии и технологии органических покрытий, Ярославский государственный технический университет, химико-технологический факультет, 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88а, E-mail: indeikin@pochta.ru

Суперпластификаторы широко используются при изготовлении бетона для регулирования реологических свойств бетонных смесей. Целью работы является разработка синтезов и исследование свойств полимеров, содержащих большое количество карбоксильных групп. Тензометрическим методом проведена оценка критической концентрации мицеллообразования и поверхностной активности синтезированных полимеров. Установлено, что синтезированные полимеры обладают поверхностной активностью и могут быть использованы как пластификаторы в бетонных смесях.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, суперпластификаторы, синтез, поверхностная активность, глицидилметакрилат, полиэтиленгликоль, метакриловая кислота.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYCARBOXYLATE SURFACTANTS

Nadezhda A. Zakharova, postgraduate student, Yaroslavl State Technical University, the faculty of chemistry and engineering, 88a, Moskovsky Avenue, 150023, Yaroslavl, Russia,

E-mail: nadezhda.zakharova.yar@mail.ru

Eugene V. Gordeev, technical director ООО “ПКФ”, 20Б, Promyshlennaya Street, Yaroslavl, 150044, Russia, E-mail: starshiy@real-beton.com

Eugene A. Indeikin, Ph.D., Professor, Yaroslavl State Technical University, the faculty of chemistry and engineering, 88a, Moskovsky Avenue, Yaroslavl, 150023, Russia, E-mail: indeikin@pochta.ru

Superplasticizers are widely used at manufacturing of concrete to regulate the rheological properties of hardening pastes. The main aim of the study is develop synthesis and properties of polymers containing a large amount of carboxyl groups. The estimate of the critical micelle concentration and the surface activity of the synthesized polymers was described strain-gauge method. We establish that the synthesized polymers exhibit surface activity and can be used as plasticizers in concrete mixtures.

Key words: surfactant species, superplasticizers, synthesis, surface activity, glycidyl methacrylate, polyethylene glycol, metacrylic acid.

В настоящее время при изготовлении бетона для регулирования реологических свойств бетонных смесей широко используются суперпластификаторы [1]. Суперпластификаторы – химические добавки, увеличивающие подвижность и текучесть бетонной смеси, существенно улучшают строительно-технологические свойства бетона, могут обеспечить значительную экономию цемента. Их применение является необходимым для достижения высокого качества бетона как строительного материала. Суперпластификаторы уменьшают количество воды, необходимой для получения приемлемой обрабатываемости свежего бетона. Кроме того, снижение количества воды, как правило, приводит к более высокой прочности продукта [2].

Работа является актуальной, так как связана с получением материалов для строительной индустрии с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Цель работы – разработка методов синтеза и исследование свойств полимеров, содержащих большое количество карбоксильных групп, исследование свойств синтезированных полимеров, их испытание в составе бетонных смесей.

Нами синтезированы водорастворимые поверхностно-активные олигомеры на основе полиэтиленгликолевого эфира глицидилметакрилата и метакриловой кислоты. Синтез проводился в две стадии: на первой была проведена модификация глицидилметакрилата полиэтиленгликолями с различной молекулярной массой. Скорость этерификации и полноту завершения реакции оценивали по изменению эпоксидного числа реакционной смеси. Показано, что уменьшение молекулярной массы полиэтиленгликоля приводит к увеличению скорости процесса и повышению степени завершенности реакций. На второй стадии проводилась сополимеризация полиэтиленгликолевого эфира глицидилметакрилата с метакриловой кислотой.

Были проведены исследования коллоидно-химических свойств синтезированных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) находится в пределах 0,5–0,9 г/л при использовании ПЭГ с молекулярной массой 600. Использование ПЭГ с молекулярной массой 1500 повышает ККМ до 3,6 г/л. В зависимости от содержания в полимере звеньев метакриловой кислоты и используемого ПЭГ гидрофильно-липофильный баланс изменяется в пределах 9–15.

На основании изотерм поверхностного натяжения вычислены значения поверхностной активности изучаемых полимерных ПАВ, которые находятся в пределах $(1-3,5) \cdot 10^{-4}$ Нм²/г. Нейтрализация раствора ПАВ в несколько раз увеличивает поверхностную активность.

Проведены синтезы при использовании смеси полиэтиленгликолей с различной молекулярной массой. На основании изотерм поверхностного натяжения водных растворов синтезированных олигомеров было показано, что в этом случае образуются карбоксилсодержащие полимеры с несколько большей поверхностной активностью – $(6,6-7) \cdot 10^{-4}$ Нм²/г. Также были проведены сравнительные исследования влияния синтезированных ПАВ на реологические свойства концентрированных водных дисперсий цемента и показано их пластифицирующее действие.

В результате исследований установлено, что синтезированные полимеры обладают поверхностной активностью и могут быть использованы как пластификаторы в бетонных смесях.

Список литературы

1. Феррари Л. Мультиметодный подход к изучению влияния суперпластификаторов на цементные суспензии / Л. Феррари, Дж. Кауфман, Ф. Виннефельд, Дж. Планк. // Elsevier. 2011. 41. P. 1058–1066.
2. Рамачандран В.С. Суперпластификаторы, Prog. Cem. Concr. 1992. Т. 1. P. 345–375.

References

1. Ferrari L. Mul'timetodnyj podhod k izucheniyu vliyaniya superplastifikatorov na cementnye suspenzii / L. Ferrari, Dzh. Kaufman, F. Vinnefel'd, Dzh. Plank. // Elsevier. 2011. 41. P. 1058–1066.
2. Ramachandran V.S. Superplastifikatory, Prog. Cem. Concr. 1992. T.1. P. 345–375.

УДК 541.123.6:546.289'24

НОВЫЕ ФАЗЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА В СИСТЕМЕ $Tl_9TbTe_6 - Tl_9BiTe_6$

Имамалиева Самира Закир гызы, д-р хим. наук, ст. науч. сотр., Институт Катализа и Неорганической Химии НАН Азербайджана, AZ-1143, Азербайджан, Баку пр.Г.Джавида, 113, E-mail: _Samira@mail.ru

Гасанлы Туран Мирзалы гызы, аспирант кафедры Общей и Неорганической химии, Бакинский Государственный Университет, химический факультет, AZ-1148, Азербайджан, Баку, ул. З. Халилова, 23, E-mail: turangasanova@mail.ru

Амирасланов Имамаддин Раджабали, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., Институт Физики НАН Азербайджана, AZ-1143, Азербайджан, Баку пр.Г.Джавида, 131, E-mail: iamiraslan@gmail.com

Шукурова Гюнтекин Миралам гызы, д-р хим. наук, науч. сотр. кафедры Общей и Неорганической химии, Бакинский Государственный Университет, химический факультет, AZ-1148, Азербайджан, Баку, ул. З. Халилова, 23, E-mail: _Samira@mail.ru

Садыгов Фуад Микаил оглы, д-р хим. наук, профессор кафедры Общей и Неорганической химии, Бакинский Государственный Университет, химический факультет, AZ-1148, Азербайджан, Баку, ул. З. Халилова, 23, E-mail: _Samira@mail.ru

Актуальность работы обусловлена перспективностью твердых растворов со структурой Tl_5Te_3 для разработки термоэлектрических материалов

Цель работы заключалась в изучении фазовых равновесий в системе $Tl_9TbTe_6-Tl_9BiTe_6$.

Методы исследования: дифференциальный-термический анализ, рентгенфазовый анализ, измерение микротвердости.

Результаты: построена фазовая диаграмма системы $Tl_9TbTe_6-Tl_9BiTe_6$. Показано, что она характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов со структурой Tl_5Te_3 (Пр.гр. $I4/mcm$).

Ключевые слова: теллуриды таллия-тербия, теллуриды таллия-висмута фазовые равновесия, твердые растворы, кристаллическая решетка.

NEW PHASES OF VARIABLE COMPOSITION IN THE $Tl_9TbTe_6 - Tl_9BiTe_6$ SYSTEM

Samira Z. Imamalieva, D.Sc., Senior Researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry NASA, 113, G. Javid Avenue, Baku, AZ-1134, Azerbaijan, E-mail: _Samira@mail.ru

Turan M. Gasanly, postgraduate student, General and Inorganic Chemistry department, Baku State University, chemical faculty, 23, Z. Khalilova Street, Baku, AZ-1148, Azerbaijan, E-mail: turangasanova@mail.ru

Imamaddin R. Amiraslanov, Ph.D., Senior Researcher, Institute of Physics NASA, 113, G. Javid Avenue, Baku, AZ-1134, Azerbaijan, E-mail: iamiraslan@gmail.com

Guntekin M. Shukurova, D.Sc., Senior Researcher, General and Inorganic Chemistry department, Baku State University, chemical faculty, 23, Z. Khalilova Street, Baku, AZ-1148, Azerbaijan, E-mail: _Samira@mail.ru

Fuad M. Sadygov, D.Sc., Professor of General and Inorganic Chemistry department, Baku State University, chemical faculty, 23, Z. Khalilova Street, Baku, AZ-1148, Azerbaijan, E-mail: _Samira@mail.ru

Relevance of the work due to the prospect of solid solutions with the Tl_5Te_3 structure for the development of thermoelectric materials

The main aim of the study is investigation of phase equilibria in the $Tl_9TbTe_6-Tl_9BiTe_6$ system

The methods used in the study: differential-thermal analysis, X-ray diffraction analysis, microhardness measurements.

The results: phase diagram of the $Tl_9TbTe_6-Tl_9BiTe_6$ system is constructed. It was established, that system is characterized by formation of continuous field solid solutions with Tl_5Te_3 -type structure.

Key words: thallium-terbium tellurides, thallium-bismuth tellurides, phase equilibria, solid solutions, crystal structure.

Создание новых высокоэффективных термоэлектриков – материалов, способных превращать тепловую энергию в электрическую, является одной из важнейших задач современного функционального материаловедения [1]. В последние годы получено большое число соединений с хорошими термоэлектрическими показателями. При этом большинство из этих соединений являются халькогенидами тяжелых металлов [2–4].

Теллурид таллия Tl_5Te_3 и его некоторые тройные структурные аналоги, в частности Tl_9BiTe_6 и Tl_9SbTe_6 , считаются перспективными матричными соединениями для создания новых термоэлектрических материалов [3–6].

Ранее нами было показано образование соединений типа Tl_9LnTe_6 в системах $Tl - Ln - Te$, также являющихся структурными аналогами Tl_5Te_3 и изучены фазовые равновесия в некоторых системах $Tl_9LnTe_6 - Tl_9BiTe_6$ [7, 8].

В данной работе для получения твердых растворов на основе термоэлектрика Tl_9BiTe_6 нами исследованы фазовые равновесия в системах $Tl_9TbTe_6 - Tl_9BiTe_6$. Предполагалось, что введение в кристаллическую решетку лантаноидов, более легких, чем таллий и висмут, приведет к увеличению флуктуации массы между атомами таллия и лантаноида, что в свою очередь понизит термопроводность. С другой стороны, известно, что f-элементы вследствие наличия неспаренных электронов обладают магнитными свойствами и введение в кристаллическую решетку Tl_9BiTe_6 атомов Ln позволит получить твердые растворы с магнитными свойствами.

Соединение Tl_9BiTe_6 плавится конгруэнтно при 830 К и имеет широкую область гомогенности [9]. В [10] изучена кристаллическая структура этого соединения и показано, что оно кристаллизуется в Пр.гр $I4/mcm$ с параметрами решетки: $a = 8.855$, $c = 13.048 \text{ \AA}$, $z = 2$. Соединение Tl_9TbTe_6 изоструктурно Tl_9BiTe_6 и имеет следующие параметры решетки: $a = 8.860$; $c = 12.993 \text{ \AA}$, $z = 2$ [11].

Соединения Tl_9BiTe_6 и Tl_9TbTe_6 были синтезированы сплавлением элементарных компонентов в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах. Учитывая инконгруэнтный характер плавления соединений Tl_9TbTe_6 после сплавления компонентов для полной гомогенизации его подвергали термическому отжигу при 700 К в течение 1000 ч. Оба синтезированных соединения идентифицировали методами ДТА и РФА.

Сплавы системы $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6 - \text{Tl}_9\text{BiTe}_6$ готовили сплавлением исходных теллуридов в условиях вакуума с последующим гомогенизирующим отжигом при температуре ~ 700 К в течение ~ 800 ч. Однако ДТА и РФА литых образцов отожженных при этих условиях показали их неоднородность. На термограммах присутствовали по несколько эндоэффектов, а рентгенограммы содержали наряду с линиями отражения, характерными для структурного типа Tl_5Te_3 , ряд других дифракционных линий. Для ускорения взаимодействия на межфазных границах литые образцы были стерты в порошок, тщательно перемешены, запрессованы в таблетки и отожжены при тех же условиях. Повторное проведение ДТА и РФА этих образцов показали их однофазность.

Эксперименты проводили методами ДТА (Термоскан-2, хромель-алюмелевые термодпары), РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker) и измерением микротвердости (прибор ПМТ-3).

На основании полученных экспериментальных данных построена фазовая диаграмма системы $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6 - \text{Tl}_9\text{BiTe}_6$. Как видно из рис. а, система характеризуется образованием непрерывных твердых растворов (δ). Однако система в целом неквазибинарна из-за инконгруэнтного характера плавления Tl_9TbTe_6 , что приводит к первичной кристаллизации другой тугоплавкой фазы (X) из расплава в значительной области составов (0–45 мол. % Tl_9BiTe_6) и образованию на диаграммах состояния фазовых областей Ж+X и Ж+X+ δ . Из-за узкого интервала температур область Ж+X+ δ экспериментально не зафиксирована и разграничена пунктиром.

H_μ -х диаграмма выражается кривой с пологим максимумом, что характерно для систем с неограниченными твердыми растворами (рис. б).

Порошкограммы всех сплавов хорошо индицировались в тетрагональной структуре типа Tl_5Te_3 , а зависимости параметров решетки от состава практически линейны (рис. в)

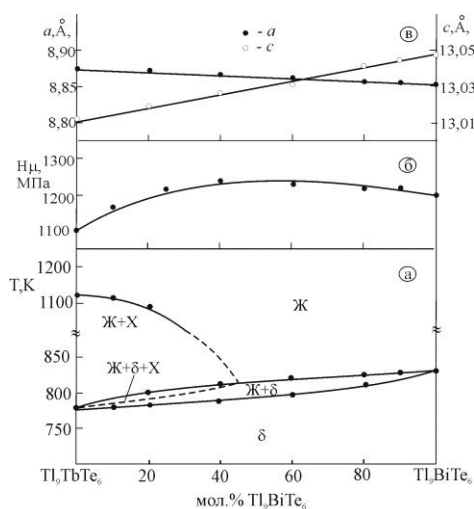


Рис. Фазовая диаграмма системы $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6 - \text{Tl}_9\text{BiTe}_6$ (а), зависимости микротвердости (б) и параметров кристаллической решетки (в) от состава

Построенная T–x диаграмма может быть использована для выбора составов расплавов при выращивании монокристаллов δ -твердых растворов с заданным составом методом направленной кристаллизации.

Список литературы

1. Rowe D.M. Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA. 2005. P. 1014.
2. Yang J. and Stabler F.R. Automotive Applications of Thermoelectric Materials // J. Electronic Materials, 2009. Vol. 38. P.1245–1251.
3. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии. 2008. Т 77, № 1. С. 3–21.
4. Yamanaka Sh., Kosuka A., Korosaki K. Thermoelectric properties of Tl_9BiTe_6 . // J. All. Comp. 2003. Vol. 352. P. 275–278.
5. Wolfing B., Kloc C., Teubner J., Bucher E. High performance thermoelectric Tl_9BiTe_6 with an extremely low thermal conductivity // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 86. P.4350–4353.
6. Guo Q., Chan M., Kuropatwa B.A. and Kleinke H. Enhanced Thermoelectric Properties of Variants of Tl_9SbTe_6 and Tl_9BiTe_6 //Chemistry of Materials. 2013. Vol.25 (20). P. 4097–4104.
7. Babanly M.B., Tedenac J.-C., Imamaliev S.Z., Guseynov F.N., Dashdieva G.B. Phase equilibria study in systems Tl-Pb(Nd)-Bi-Te new phases of variable composition on the base of Tl_9BiTe_6 //J. Alloys and Compounds. 2010. Vol. 491. P.230–236.
8. Бабанлы М.Б., Имамалиева С.З., Бабанлы Д.М., Садыгов Ф.М. Соединения Tl_9LnTe_6 (Ln–Ce, Sm, Gd) – новые структурные аналоги Tl_5Te_3 . // Азерб. Хим. Журн. 2009. № 2. С. 122–125.
9. Бабанлы М.Б., Ахмадьяр А., Кулиев А.А. Система $\text{Tl}_2\text{Te-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te}$.// Журнал неорганической химии. 1985. Т. 30, № 9. С. 2356–2361.
10. Doert T., Böttcher P. Crystal structure of bismuthnonathallium hexatelluride, BiTl_9Te_6 . // Z. Kristallogr. 1988. Vol. 24. P. 1479–1484.
11. Bangarigadu-Sanasy S. Thermoelectric properties of Thallium Lanthanoid Tellurides, $\text{Tl}_{10-x}\text{Ln}_x\text{Te}_6$, $0.25 < x < 1.32$, Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho and Er. A thesis for degree PhD in chemistry. Waterloo. Ontario. Canada. 2012, 160 p.

References

1. Rowe D.M. Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA. 2005. P. 1014.
2. Yang J. and Stabler F.R. Automotive Applications of Thermoelectric Materials // J. Electronic Materials, 2009. Vol. 38. P. 1245–1251.
3. Shevel'kov A.V. Himicheskie aspekty sozdaniya termo`elektricheskikh materialov // Uspehi himii. 2008. T 77, No 1. C. 3–21.
4. Yamanaka Sh., Kosuka A., Korosaki K. Thermoelectric properties of Tl_9BiTe_6 . // J. All. Comp. 2003. Vol. 352. P. 275–278.
5. Wolfing B., Kloc C., Teubner J., Bucher E. High performance thermoelectric Tl_9BiTe_6 with an extremely low thermal conductivity // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 86. P. 4350–4353.
6. Guo Q., Chan M., Kuropatwa B.A. and Kleinke H. Enhanced Thermoelectric Properties of Variants of Tl_9SbTe_6 and Tl_9BiTe_6 //Chemistry of Materials. 2013. Vol. 25 (20). P. 4097–4104.
7. Babanly M.B., Tedenac J.-C., Imamaliev S.Z., Guseynov F.N., Dashdieva G.B. Phase equilibria study in systems Tl-Pb(Nd)-Bi-Te new phases of variable composition on the base of Tl_9BiTe_6 //J. Alloys and Compounds. 2010. Vol. 491. P. 230–236.
8. Babanly M.B., Imamaliev S.Z., Babanly D.M., Sadygov F.M. Soedineniya Tl_9LnTe_6 (Ln–Ce, Sm, Gd) – novye strukturnye analogi Tl_5Te_3 . // Azerb. Him. Zhurn. 2009. No 2. C. 122–125.
9. Babanly M.B., Ahmad'yar A., Kuliev A.A. Sistema $\text{Tl}_2\text{Te-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te}$.// Zhurnal neorganicheskoy himii. 1985. T.30, No 9. C. 2356–2361.
10. Doert T., Böttcher P. Crystal structure of bismuthnonathallium hexatelluride, BiTl_9Te_6 . // Z. Kristallogr. 1988. Vol. 24. P. 1479–1484.
11. Bangarigadu-Sanasy S. Thermoelectric properties of Thallium Lanthanoid Tellurides, $\text{Tl}_{10-x}\text{Ln}_x\text{Te}_6$, $0.25 < x < 1.32$, Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho and Er. A thesis for degree PhD in chemistry. Waterloo. Ontario. Canada. 2012, 160 p.

УДК 547.834.3+543.422+541.63

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БИСПИДИНА

Искакова Тыныштык Кадыровна, д-р хим. наук, профессор, Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, лаборатория химии синтетических и природных лекарственных веществ, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106, E-mail: tynyshtyk53@mail.ru

Пралиев Калдыбай Джайлович, академик НАН РК, д-р хим. наук, профессор, Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, лаборатория химии синтетических и природных лекарственных веществ, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106, E-mail: praliyev@rambler.ru

Малмакова Айгул Ербосыновна, Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, мл. науч. сотр., лаборатория химии синтетических и природных лекарственных веществ, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106, E-mail: malmakova@mail.ru

Сейлханов Тулеген Муратович, канд. хим. наук, заведующий лабораторией инженерного профиля ЯМР-спектроскопии, Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова, 020000, Казахстан, г. Кокшетау, ул. Абая, 76, E-mail: tseilkhanov@mail.ru

Актуальность работы обусловлена широким спектром фармакологического действия производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана (биспидина).

Цель работы заключалась в разработке новых потенциально фармакологически активных производных биспидина путем варьирования заместителей при атомах азота в молекуле 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана.

Методы исследования: конденсация Манниха, реакция Кижнера-Вольфа, оксимирование, ацилирование, ИК спектроскопия, спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C .

Результаты: Синтезированы новые производные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана. Показано, что бициклические кетоны, нонаны и оксимы в растворе CDCl_3 существуют в «кресло-кресло» конформации.

Ключевые слова: 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонаны, биспидины, оксимы, О-бензоилоксимы, конформация.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF NOVEL BISPIDINE DERIVATIVES

Tynyshtyk K. Iskakova, D.Sc., Professor, Laboratory of Synthetic and Natural Medicines Chemistry, Institute of Chemical Sciences, 106, Sh. Walikhanov Street, Almaty, 050010, Kazakhstan, E-mail: tynyshtyk53@mail.ru

Kaldybai D. Praliyev, NAS RK academician, D.Sc., Head of the Laboratory of Synthetic and Natural Medicines Chemistry, Institute of Chemical Sciences, 106, Sh. Walikhanov Street, Almaty, 050010, Kazakhstan, E-mail: praliyev@rambler.ru

Aigul Yer. Malmakova, Junior Researcher, Laboratory of Synthetic and Natural Medicines Chemistry, Institute of Chemical Sciences, 106, Sh. Walikhanov Street, Almaty, 050010, Kazakhstan, E-mail: malmakova@mail.ru

Tulegen M. Seilkhanov, Ph.D., Associate Professor, Head of the NMR-Spectroscopy Laboratory of Engineering Profile, Sh. Ualikhanov Kokshetau State University, 76, Abay Street, Kokshetau, 020000, Kazakhstan, E-mail: tseilkhanov@mail.ru

Relevance of the work is to develop a new potentially pharmacologically active bispidine derivatives by varying the substituents at the nitrogen atoms in the 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane molecule.

The main aim of the study is to develop a new potentially pharmacologically active bispidine derivatives by varying of the substituents at the nitrogen atoms in the 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane molecule.

The methods used in the study: Mannich condensation, reaction Kishner-Wolff, oximation, acylation, IR spectroscopy, ^1H and ^{13}C NMR.

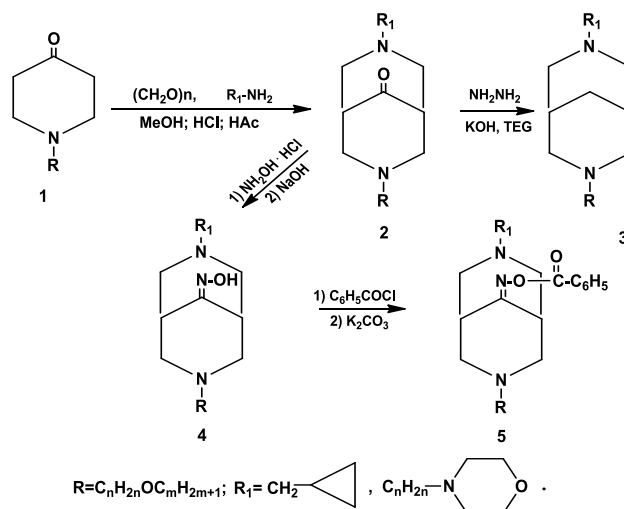
The results: the novel derivatives of 3,7-diazabicyclo [3.3.1] nonane were synthesized. It is shown that the bicyclic ketones, oximes and nonanes in the CDCl_3 solution exist in the "chair-chair" conformation.

Key words: 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanes, bispidines, oximes, O-benzoyloximes, conformation.

3,7-Диазабицикло[3.3.1]нонановые (биспидиновые) фрагменты содержатся в молекулярной структуре различных алкалоидов (дитерпенов/нордитерпенов и люпина) и лекарственных средств [1–3]. Поскольку природа замещения при атомах азота 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанового цикла может привести к изменению липофильности, электронных характеристик и стерического окружения, мы сфокусировали исследование на

систематизированной вариации алкоксиалкильной группы R (m и $n = 2$ или 3) и заместителя R_1 при атомах азота биспидинового цикла.

Синтезы новых 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онов **2** осуществляли действием параформона и первичных аминов на N-алкоксиалкилзамещенные пиперидин-4-оны **1** в условиях реакции Манниха. Двойная циклизация катализировалась соляной кислотой, а использование метанола в качестве растворителя имело решающее значение для получения бициклических кетонов с высокими выходами.



Идентификация биспидинов проводилась с помощью ИК и ЯМР спектроскопии. Сигналы аксиальных и экваториальных протонов 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанового цикла в спектрах ЯМР ^1H 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онов **2** представляли собой дублеты дублетов с небольшой вицинальной константой, что свидетельствует о конформации «двойного кресла» биспидинового цикла.

Поскольку биспидины обладают широким спектром фармакологического действия (местноанестезирующее, анальгезирующее, антагонистическое к опиатам, антиаритмическое, спазмолитическое, иммуномодулирующее, антибактериальное и т.д.), целевые бициклононаны **3** были получены исчерпывающим восстановлением карбонильной группы 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онов **1** при действии гидразингидрата в присутствии КОН. На основании мультиплетности сигналов протонов биспидинового цикла установлено, что оба пиперидиновых кольца находятся в «кресло-кресло» конформации.

Микробы широко распространены в природе. Инфекции, вызванные ими, могут проявляться как в виде легкого недомогания, так и фатальной болезни, ведущей к смерти [4]. Ослабление иммунитета также способствует росту инфекционных заболеваний. Поскольку широко применяемые антибактериальные препараты неидеальны с точки зрения эффективности и безопасности, потребность в новых эффективных лекарственных веществах в настоящее время растет. Эфиры оксимов представляют интерес с точки зрения их антибактериальной эффективности [5]. О-бензоилоксимная и имидазольная группы известных противогрибковых агентов (оксиконазола/эконазола/миконазола) и антибактериальных препаратов на основе ацилоксииминов (пиперидона/хроманона/нафимидона и модифицированные аналоги эфира оксима оксиконазол) явились причиной синтеза О-бензоилоксимов с антибактериальным действием. Так, реакцией дизамещенных биспидинов **2** с солянокислым гидроксиламином синтезированы оксимы **4**, в спектрах ЯМР ^{13}C которых появляется синглетный сигнал $C=N$ -группы, при этом углероды C_1 , C_5 , C_2 , C_4 , C_6 и C_8 биспидинового цикла наблюдаются в виде отдельных сигналов.

Оксимы диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онов **4** действием хлористого бензоила превращены в соответствующие О-бензоилоксимы **5**, образование которых подтверждено появлением сигналов в области 171,1 и 171,2 и 125,9–140,3 м.д. и сдвигом сигналов C₁, C₅ в более слабые поля.

Таким образом, для улучшения фармакологических свойств и снижения токсичности биспидинового фармакофора синтезированы новые производные биспидина.

Список литературы

1. Wang F.P., Liang X.T. Chemistry of Diterpenoid Alkaloids // The Alkaloids: Chemistry and Pharmacology. Ed. G. A. Cordell. New York: Academy Press. 1992. Vol. 42. P. 151–247.
2. Pelletier, S.W. / Chemistry of the Alkaloids. New York: Van Nostrand Reinhold, 1970. 795 p.
3. Джахангиров Ф.Н., Султанходжаев М.Н., Ташходжаев, Б., Салимов Б.Т. Дитерпеноидные алкалоиды как новый класс антиаритмических средств // Хим. прир. соед. 1997. № 2. С. 254–270.
4. Gastmeier P., Sohr D., Geffers C., Behnke M., Daschner F., Rüden H. Mortality risk factors with nosocomial Staphylococcus aureus infections in intensive care units: results from the German Nosocomial Infection Surveillance System (KISS) // Infection. 2005. Vol. 33, Is. 2. P. 50–55.
5. Paramasivam P., Gopalakrishnan A., Paramasivam R., Venkatachalam R., Senthamarai kannan K., Synthesis, stereochemistry and antimicrobial studies of novel oxime ethers of aza/diazabicycles// Bioorg. & Med. Chem. Lett. 2009. Vol. 19. P. 6981–6985.

References

1. Wang F.P., Liang X.T. Chemistry of Diterpenoid Alkaloids // The Alkaloids: Chemistry and Pharmacology. Ed. G. A. Cordell. New York: Academy Press. 1992. Vol. 42. P. 151–247.
2. Pelletier, S.W. / Chemistry of the Alkaloids. New York: Van Nostrand Reinhold, 1970. 795 p.
3. Dzhaxangirov F.N., Sultanxodzhaev M.N., Tashkhodzhaev B., Salimov B.T. Diterpenoidnye alkaloidy kak novyj klass antiaritmicheskikh sredstv // Khim. Priir. Soed. 1997. No 2. S. 254–270.
4. Gastmeier P., Sohr D., Geffers C., Behnke M., Daschner F., Rüden H. Mortality risk factors with nosocomial Staphylococcus aureus infections in intensive care units: results from the German Nosocomial Infection Surveillance System (KISS) // Infection. 2005. Vol. 33, Is. 2. P. 50–55.
5. Paramasivam P., Gopalakrishnan A., Paramasivam R., Venkatachalam R., Senthamarai kannan K., Synthesis, stereochemistry and antimicrobial studies of novel oxime ethers of aza/diazabicycles// Bioorg. & Med. Chem. Lett. 2009. Vol. 19. P. 6981–6985.

УДК 546(814.682.86.22)

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЧЕНИЯ $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{S}_{11} - \text{In}_2\text{S}_3$ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{SnS} - \text{Sb}_2\text{S}_3$

Исмаилова Эльнара Надир кызы, мл. науч. сотр. лаборатории «Халькогениды переходных элементов» Института Катализа и Неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана, Az1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида 113, E-mail: ismayilova818@mail.ru
Курбанова Руксана Джалал кызы, канд. хим. наук, вед. науч. сотр. лаборатории «Халькогениды переходных элементов» Института Катализа и Неорганической химии им. академика М. Ф. Нагиева НАН Азербайджана, Az1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида 113.

Мамедов Шарафат Гаджиага оглы, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории «Халькогениды переходных элементов» Института Катализа и Неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана, Az1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида 113., E-mail: azxim@mail.ru

Мухтарова Зияфат Мамед кызы, канд. хим. наук, вед. науч. сотр., лаборатории «Халькогениды переходных элементов» Института Катализа и Неорганической химии им. академика М. Ф. Нагиева НАН Азербайджана, Az1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида 113.

Мамедова Фатма Мамед кызы, науч. сотр. лаборатории «Халькогениды переходных элементов» Института Катализа и Неорганической химии им. академика М. Ф. Нагиева НАН Азербайджана, Az1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида 113.

Актуальность работы: состоит в том, что в настоящее время одним из наиболее перспективных материалов микроэлектроники являются халькогенидные срезы типа $A_2^VB_3^{VI}$ и $A_2^{III}B_3^{VI}$. Это связано с тем, что они обладают широким и легко управляемым спектром физико-химических и электрофизических свойств. Халькогениды типа $A_2^VB_3^{VI}$ ($A = Sb, Bi; B = S, Se, Te$) обладают высокими термоэлектрическими и фотоэлектрическими свойствами. Эти свойства создают возможность широкого применения этих материалов в электронной промышленности. In_2S_3 представляет интерес для использования его в солнечных элементах и широкополосных фотопреобразователях естественного излучения.

Цель работы: получение новых сложных халькогенидных материалов на основе $A_2^{III}B_3^{VI}$ и улучшения свойств существующих фаз представляет не только научный, но практический интерес. Поэтому изучение характеры взаимодействий и фазовых равновесий разреза $Sn_2Sb_6S_{11}-In_2S_3$ квазитройной системы $In_2S_3-SnS-Sb_2S_3$ носят целенаправленный характер.

Методы исследования: сплавы исследовали методами РФА (D₂ phaser), ДТА (STA-449 F3), МСА (МИМ-7), измерением микротвердости (PMT-3) и плотности.

Результаты: методами физико-химического анализа изучена система $Sn_2Sb_6S_{11} - In_2S_3$. Установлено, что она является квазибинарным сечением тройной системы $In_2S_3 - SnS - Sb_2S_3$ и относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектики соответствуют 25 мол. % In_2S_3 и температуре 675 К. В исследованной системе имеется растворимость на основе обоих компонентов.

Ключевые слова: $Sn_2Sb_6S_{11}$, In_2S_3 , квазитройной системы, эвтектика, квазибинарность.

STUDY OF SECTION $Sn_2Sb_6S_{11}-In_2S_3$ IN QUASIBINARY SYSTEM $In_2S_3-SnS-Sb_2S_3$

Elnara N. Ismayilova, Junior Researcher of the laboratory “Chalcogenides of transition elements” of the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M. Nagiyev of NAS of Azerbaijan, 113, H. Javid Avenue, Baku, AZ 1143, Azerbaijan, E-mail: ismayilova818@mail.ru

Ruksana J. Gurbanova, Ph.D., Leading Researcher of the laboratory “Chalcogenides of transition elements” of the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M. Nagiyev of NAS of Azerbaijan. 113, H. Javid Avenue, Baku, AZ 1143, Azerbaijan

Sharafat H. Mammadov, Ph.D., Senior Researcher of the laboratory “Chalcogenides of transition elements” of the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M. Nagiyev of NAS of Azerbaijan, 113, H. Javid Avenue, Baku, AZ 1143, Azerbaijan, E-mail: azzim@mail.ru

Ziyafet M. Mukhtarova, Ph.D., Leading Researcher of the laboratory “Chalcogenides of transition elements” of the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M. Nagiyev of NAS of Azerbaijan, 113, H. Javid Avenue, Baku, AZ 1143, Azerbaijan

Fatma M. Mammadova, Researcher of the laboratory “Chalcogenides of transition elements” of the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M. Nagiyev of NAS of Azerbaijan, 113, H. Javid Avenue, Baku, AZ 1143, Azerbaijan

Relevance of the work: at present one of the most promising materials of microelectronics and optoelectronics are chalcogenide sections $A_2^VB_3^{VI}$ and $A_2^{III}B_3^{VI}$ type. This is related with the fact that they have a wide and manageable spectrum of physical-chemical and electrophysical properties.

$A_2^VB_3^{VI}$ ($A=Sb, Bi; B=S, Se, Te$) type chalcogenides have high thermoelectric and photoelectric properties. These properties allow us to use these materials widely in electronic industry [1, 2].

In_2S_3 is mainly of interest for using it in solar elements and wide-band photoconverters of natural radiation [3].

Aim of the work: obtaining of new complex chalcogenide materials based on $A_2^{III}B_3^{VI}$ and improvement of properties of phases is of not only scientific, but also practical interest. That's why the study of properties of interactions and phase equilibrium of section $Sn_2Sb_6S_{11}-In_2S_3$ in quasi-ternary system $In_2S_3-SnS-Sb_2S_3$ is of purposeful character.

Research methods: alloys were studied by methods of X-ray phase analysis (D₂ phaser), Differential Thermal Analysis (STA-449 F3), MSA (MIM-7), measuring micro hardness (RMT-3) and density.

Results: system $Sn_2Sb_6S_{11} - In_2S_3$ was studied by the methods of physical-chemical analysis. It was established that it is quasi-binary section of ternary system $In_2S_3 - SnS - Sb_2S_3$ of eutectic type. Coordinates of eutectics conforms to 25mol% In_2S_3 and temperature 675 K. There is a solubility based on both components in the studied system.

Key words: $Sn_2Sb_6S_{11}$, In_2S_3 quasi-ternary system, eutectics, quasibinary

Интенсивное развитие современной электроники и микроэлектроники требует поиска новых, более эффективных материалов с необычными или даже уникальными свойствами, присущими используемым в настоящее время полупроводникам, и способов обработки

технологии их получения. Все большее значение в микроэлектронной технике приобретает изучение тройных и более сложных халькогенидных систем.

Именно поэтому мы задались основной целью выявить особенности фазообразования в квазитройной системе $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{SnS} - \text{Sb}_2\text{S}_3$.

В литературе по исследуемой тройной системе данные отсутствуют. Из литературы видно, что Sb_2S_3 , In_2S_3 , и SnS , являющиеся боковыми составляющими исследуемой тройной системы изучены достаточно подробно различными авторами.

Sb_2S_3 вызывает интерес с точки зрения его применения в микроволновых коммутационных и оптикоэлектронных устройствах [1, 2]. Известно, что Sb_2S_3 может стать перспективным при использовании в фотогальванических ячейках для видимых и ближних инфракрасных областей спектра, так как имеет высокий коэффициент поглощения.

Эти материалы также нашли применение в термоэлектрических устройствах охлаждения.

Соединение In_2S_3 , которое образуется в системе $\text{In} - \text{S}$, может существовать в нескольких структурных модификациях и относится к полупроводниковым материалам типа $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$. Это соединение является широкозонным полупроводником и в последнее время к нему привлечено внимание исследователей как к материалу «окна» в тонкопленочных фотовольтомических приборах с целью замещения CdS [3].

Моносulfид олова применяется как полупроводниковый материал для фоторезисторов и фотодиодов.

Исходя из вышеизложенного, научный и практический интерес представляет изучение физико-химического взаимодействия и фазообразования, происходящих между указанными соединениями.

Основная цель данной работы заключается в выявлении особенностей фазообразования в тройной системе $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{SnS} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ и исследовании сечения $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{S}_{11} - \text{In}_2\text{S}_3$. Исследование проводили из элементов в вакуированных до 1,33 Па и запаянных в кварцевых ампулах. Синтез осуществляли в однотемпературной печи с периодическим перемешиванием. Перед загрузкой ампулы, электрическую печь заранее нагревали до 700 К, далее температуру поднимали до температуры плавления. Вещества выдерживали в плавленом состоянии ~2 часа, а затем охлаждали в режиме выключенной печи до комнатной температуры. Гомогенизирующий отжиг проводили при 400 °С в течение 120 ч.

Образцы были синтезированы из оскобистых элементов. $\text{In} - (\text{B-4})$, сера – осч, $\text{Sn} - (\text{B-4})$, $\text{Sb} - (\text{Cy-4})$.

При выполнении экспериментальной части был использован комплекс экспериментальных методов – ДТА, МСА, РФА, измерение микротвердости, определение плотности. ДТА изучали на приборе синхронного термического анализа «Yupiter» STA 449F3 (Netzsch, Германия), позволяющее определить термические эффекты с точностью 0,10–0,15.

РФА осуществляли на рентгенодифрактометре «D2 Phaser» (Bruker, Германия); микротвердость образцов измеряли на микротвердомере ПМТ-3, оптимальная нагрузка – 20 г.

МСА проводили на микроскопе МИМ-7, плотность сплавов определяли пикнометрическим методом при температуре 300 К (наполнитель – толуол).

Для изучения фазового равновесия в системе $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{S}_{11} - \text{In}_2\text{S}_3$ были синтезированы 10 образцов.

Исходные компоненты и составы 20, 50, 70 мол. % In_2S_3 были исследованы методом РФА. Выясняется, что на рентгенограммах промежуточных сплавов наблюдаются линии исходных компонентов значения микротвердости, полученные на шлифах после выявления структуры, указывают на существование по всей системе двух фаз: твердого раствора на основе $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (290 МПа) и твердого раствора на основе $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{S}_{11}$ (945 МПа).

Измерения плотностей лежат в пределах их значений для исходных компонентов (4,68–4,90) г/см³.

Ликвидус системы состоит из двух ветвей первичной кристаллизации фаз – α (твердого раствора на основе $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{S}_{11}$) и β (твердого раствора на основе In_2S_3), пересекающихся в точке, характеризующей инвариантное равновесие $\text{ж} \leftrightarrow \alpha(\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{S}_{11}) + \beta(\text{In}_2\text{S}_3)$.

Наши исследования в настоящее время продолжаются, но по результатам первичных исследований на основе полученных результатов мы построили фазовую диаграмму разреза $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{S}_{11}$ – In_2S_3 квазитройной системы In_2S_3 – SnS – Sb_2S_3 . Установлено, что разрез является квазибинарным сечением тройной системы и диаграмма состояния его относится к эвтектическому типу. Эвтектическая кристаллизация протекает при температуре 675 К.

Список литературы

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Киев: Наукова Думка, 1979. 768 с.
2. Иванова Л.Д., Коржуев М.А., Петрова Л.И., Свечникова Т.Е. и др. Сборник докладов Междугосударственного семинара, Санкт-Петербург, 2004. С.422–427.
3. Боднар И.В., Полубок В.А., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В. Фоточувствительные структуры на кристаллах In_2S_3 // ФТП. 2003. Т. 37, Вып. 11. С. 1346–1348.

References

1. Anatyshuk L.I. Termo`elementy i termo`elektricheskie ustrojstva. Kiev: Naukova Dumka, 1979. 768 s.
2. Ivanova L.D., Korzhuev M.A., Petrova L.I., Svechnikova T.E. i dr. Sbornik dokladov Mezhdugosudarstvennogo seminar, Sankt-Peterburg, 2004. S. 422–427.
3. Bodnar I.V., Polubok V.A., Rud' V.Yu., Rud' Yu.V. Fotochuvstvitel'nye struktury na kristallah In_2S_3 // ZFTP. 2003. T. 37, Vyp. 11. S. 1346–1348.

УДК 544.228

СИНТЕЗ ВИСМУТ- И НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА

Каймиева Ольга Сергеевна, аспирант, департамент «Химический факультет», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: kaimi-olga@mail.ru

Морозова Мария Витальевна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, департамент «Химический факультет», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: morpheu_usu@mail.ru

Буянова Елена Станиславовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, департамент «Химический факультет», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: elena.buyanova@urfu.ru

Таракина Надежда Владимировна, канд. хим. наук, сотрудник лаборатории по микроскопии, NanoVision центр, Колледж технологии и материаловедения, Университет имени Королевы Марии в Лондоне, E1 4NS, Лондон, Майл Энд Роад, E-mail: nadezdatarakina@gmail.com

Актуальность работы обусловлена высокими электропроводящими и каталитическими характеристиками манганита лантана, определяющими области его применения в качестве электродов электрохимических устройств. С помощью введения в структуру манганита лантана различных элементов можно влиять на физико-химические свойства матричного соединения.

Цель работы: заключалась в получении манганита лантана LaMnO_3 , замещенного висмутом и никелем, определении области гомогенности твердых растворов и исследовании структуры.

Методы исследования: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия, лазерная дифракция.

Результаты: твердофазным методом синтеза получены твердые растворы состава $\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1 \dots 0,5$) с ромбоэдрической (Пр. гр. $R-3c$) или орторомбической структурой (Пр. гр. $Pbnm$). Тип структуры зависит от содержания никеля.

Ключевые слова: манганит лантана, перовскитоподобные соединения, смешанный ионно-электронный тип проводимости, высокотемпературные свойства.

SYNTHESIS OF BISMUTH- AND NICKEL – CONTAINING LANTHANUM MANGANITES

Olga S. Kaimieva, postgraduate student, Chemistry Department, Ural Federal University, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: kaimi-olga@mail.ru

Maria V. Morozova, Ph.D., Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Ural Federal University, Chemistry Department, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: morpheu_usu@mail.ru

Elena S. Buyanova, Ph.D., Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Ural Federal University, Chemistry Department, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: elena.buyanova@urfu.ru

Nadezda N. Tarakina, Ph.D., Experimental officer in microscopy, the NanoVision Centre, School of Engineering and Materials Science, Queen Mary University of London, Mile End Road, E1 4NS, London, United Kingdom, E-mail: nadezdatarakina@gmail.com

Relevance of the work is caused by rather high electrical conductivity and good catalytic properties that make these materials promising electrodes for electrochemical devices. Physical and chemical properties are highly influenced by substitution cation sites in lanthanum manganite by different elements.

The main aim of the study was to obtain of bismuth- and nickel substituted lanthanum manganites, to determine homogeneity ranges and structural features.

The methods used: X-ray diffraction, scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry, thermogravimetry, laser diffraction.

The main results: solid solutions $\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1 \dots 0,5$) were obtained via solid state route. The structure of these compositions is rhombohedral (S.G. $R-3c$) or orthorhombic (S.G. $Pbnm$) depending on nickel content.

Key words: lanthanum manganite, perovskite-like compounds, mix ion-electron conductivity, high temperature properties.

Соединения на основе манганита лантана привлекают большое внимание благодаря эффекту колоссального магнетосопротивления и как электродные материалы для твердооксидных топливных материалов [1]. С помощью введения различных допантов в структуру манганита лантана можно изменять его характеристики, например, концентрацию носителей заряда. Система $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ была подробно изучена в [2]. В свою очередь допирование висмутом в подрешетку лантана приводит к изменению температуры ферромагнитного перехода у LaMnO_3 [3].

Поэтому целью настоящей работы явилось получение соединений состава $\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1 \dots 0,5$) и определение их структурных особенностей.

Образцы были получены твердофазным методом синтеза, конечная температура отжига составила 1200 °С. В качестве исходных компонентов были взяты: La_2O_3 , Bi_2O_3 , Mn_2O_3 , NiO . Методом РФА определено, что составы с $x = 0,1 \dots 0,2$ обладают ромбоэдрической структурой (Пр. гр. $R-3c$), с $x = 0,3 \dots 0,5$ – орторомбической структурой (Пр.гр. $Pbnm$). Параметры элементарной ячейки и рентгенографическая плотность образцов приведены в табл. Уточнение структуры было проведено полнопрофильным анализом Ритвелда.

Морфология поверхности и локальный химический состав образцов состава $x = 0,1; 0,2; 0,5$ исследован с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 2010 (Queen Mary University of London, Великобритания). Согласно полученным данным, формулы твердых растворов можно записать как $\text{La}_{0,97}\text{Bi}_{0,08}\text{Mn}_{0,85}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,94}\text{Bi}_{0,1}\text{Mn}_{0,76}\text{Ni}_{0,19}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,94}\text{Bi}_{0,04}\text{Mn}_{0,52}\text{Ni}_{0,49}\text{O}_{3-\delta}$, что вполне согласуется с номинальным составом. Отклонение

содержания марганца и лантана в образцах связано с тем, что характеристические линии данных элементов перекрываются.

Рентгенографические характеристики $\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$

x	тип структуры	a , Å	b , Å	c , Å	V/Z , Å ³	рентгенографическая плотность, г/см ³
0,1	<i>R-3c</i>	5,529(8)	5,529(8)	13,34(7)	58,9(1)	7,02
0,2	<i>R-3c</i>	5,532(1)	5,532(1)	13,33(0)	58,8(8)	7,04
0,3	<i>Pbnm</i>	5,496(9)	7,792(1)	5,51(2)	59,0(3)	7,03
0,4	<i>Pbnm</i>	5,483(9)	7,762(7)	5,51(5)	58,7(0)	7,08
0,5	<i>Pbnm</i>	5,461(8)	7,744(8)	5,50(7)	58,2(5)	7,15

ТГ/ ДСК исследования в интервале температур 25...1000 °С (цикл нагрев-охлаждение) на воздухе были выполнены на образцах состава $\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Mn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$. Показано, что потеря массы составляет 0,30% и происходит при температурах выше 775 °С, при температурах 244 °С и 338 °С имеются тепловые эффекты, связанные с десорбцией углекислого газа с поверхности образца (рис. 1).

Размер частиц синтезированных порошков определен методом лазерной дифракции и находится в диапазоне 0,5...10 мкм (рис. 2), что согласуется с данными по электронной микроскопии. Объемная плотность образцов определена методом гидростатического взвешивания на спеченных образцах и составляет 75...85 %.

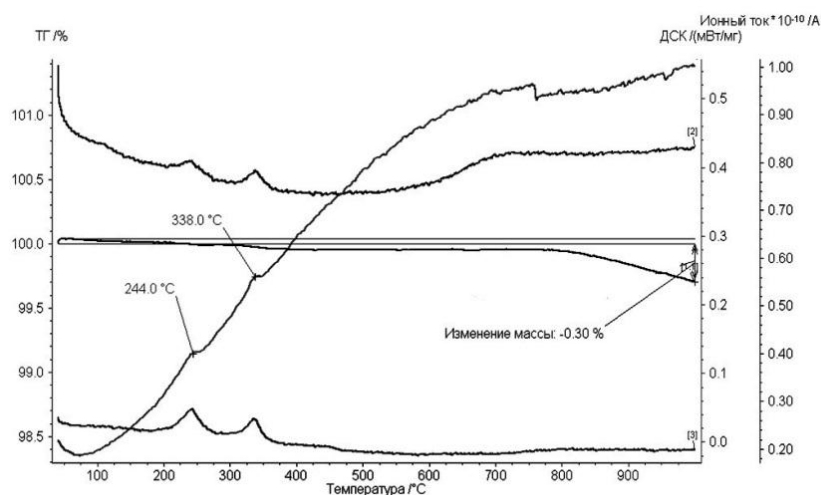


Рис. 1. Результаты ТГ/ДСК исследования для образца $\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$

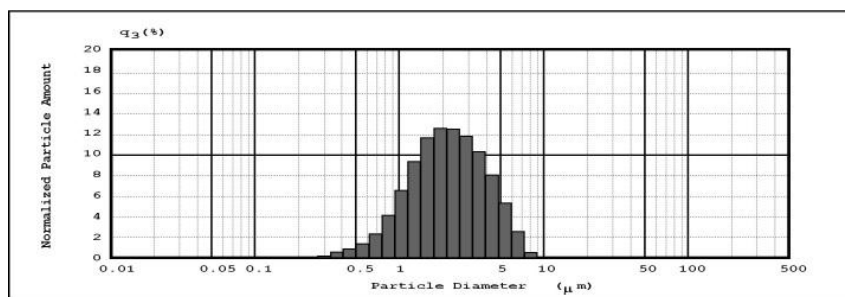


Рис. 2. График распределения частиц по размерам $\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Mn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$

Таким образом, в результате данной работы была подтверждена возможность формирования твердых растворов на основе манганита лантана состава

$\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1 \dots 0,5$). Определены области гомогенности и структурные характеристики полученных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-92605 КО_a

Список литературы

1. Wincewicz K.C. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives / K.C. Wincewicz, Cooper J.S. // J. Power Sources. 2005. Vol. 140. P. 280–296.
2. Goodenough G.B. Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compound containing Mn^{3+} / G.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnett et. al. // Physical Review. 1961. Vol. 124, № 2. P. 373–384.
3. Troyanchuk I.O. Magnetic phase transitions in the system $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\lambda}$ / I.O. Troyanchuk, O.S. Mantyskaja // Low Temperature Physics. 2002. Vol. 28, № 7. P. 569–573.

УДК 546.05, 54.057, 549.057

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ПРИНЦИПУ НАНОКОНСТРУКТОРА

Калашникова Галина Олеговна, аспирант, Институт химии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра Российской академии наук, 184209, Россия, г. Апатиты, Академгородок, 26а, E-mail: galka27_89@mail.ru

Житова Елена Сергеевна, аспирант, Санкт-Петербургский государственный университет, 199155, Россия, г. Санкт-Петербург, пер. Декабристов, 16, E-mail: zhitova_es@mail.ru

Ганичева Ярослава Юрьевна, инженер, Центр наноматериаловедения Кольского научного центра Российской академии наук, 184209, Россия, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14, E-mail: yaroslava.ksc_ras@mail.ru

Каркасные титано- ниобо- и цирконосиликаты представляют большой интерес для целей материаловедения вследствие высокой пористости их кристаллической структуры, высокой обменной ёмкости и устойчивости к агрессивным средам, повышенным температурам и воздействию радиации. Большинство используемых в промышленных целях титаносиликатов являются аналогами редких минералов щелочных массивов Кольского полуострова. Основная цель исследования заключалась в разработке новых способов получения каркасных титаносиликатов путем самосборки титаносиликатных наноблоков, получаемых посредством кислотной обработки натриевого аналога минералов группы линтисита АМ-4. В работе представлены результаты исследований по синтезу АМ-4 из продуктов хлорной переработки лопарита и по технологии получения микропористых титаносиликатов линтиситового типа на основе протонированной формы АМ-4 (далее SYNAN L3) по редкой для неорганической химии схеме «монокристалл в монокристалл». Полученный Ag-титаносиликат может быть использован в качестве фотокатализатора и многократно регенерируемого сорбента для иммобилизации радиоактивных форм иода.

Ключевые слова: АМ-4, микропористый титаносиликат, гидротермальный синтез, наноконструктор, регенерируемый сорбент, цезий, серебро, иод.

SYNTHESIS OF NEW POLYFUNCTIONAL MATERIALS ON AN NANO DESIGNER PRINCIPLE

Galina O. Kalashnikova, postgraduate student, I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Kola Science Center of Russian Academy of Science, 26a, Akademgorodok, Apatity, 184209, Russia, E-mail: galka27_89@mail.ru

Elena S. Zhitova, postgraduate student, Street Petersburg State University, Department of Crystallography, Faculty of Geology, Russia, 16, Decabristov Avenue, Street Petersburg, 199155, Russia, E-mail: zhitova_es@mail.ru

Yaroslava Yu. Ganicheva, engineer, Nanomaterial Research Center, Kola Science Center of Russian Academy of Science, 14, Fersman Street, Apatity, 184209, Russia, E-mail: yaroslava.ksc_ras@mail.ru

The heteroframework microporous titano-niobo-and zirconosilicates are very interesting materials for science of materials in consequence of the good porosity of their crystalline structure, high thermal, radiation and chemical stabilities and unique selectivity for certain elements. The most part of titanosilicates used in the industrial are the synthetic analogs of the Kola Peninsula's minerals. The main aim of the study was to develop new methods of obtaining microporous titanosilicates by the single-crystal-to-single-crystal transformation of the titanosilicate nanoblocks obtained by the acidic treatment of the sodium synthetic analog of lintsite group minerals, AM-4. The synthesis of AM-4 on the base of the products of the loparite processing and on the base of producing technology of microporous titanosilicates from the protonated form of AM-4 (hereinafter referred to as SYNAN L3) due to acidic treatment of AM-4 by the rare reaction for inorganic chemistry single-crystal-to-single-crystal transformation. The ability to use the new Ag-titanosilicate as the photo catalyst and as the recovered sorbent for immobilization of radioactive iodine has been reported.

Key words: AM-4, microporous titanosilicate, hydrothermal synthesis, nanopuzzle, recyclable sorbent, cesium, silver, iodine.

В последние годы всё большее внимание исследователей привлекают редкие титаносиликаты щелочных комплексов Кольского полуострова, обладающие уникальными физическими и химическими свойствами. В качестве примера можно привести аналог зорита ETS-4, используемый для разделения газов, аналог ситинакита IONSIVE IE-911, применяемый для очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) от изотопов ^{137}Cs , а также синтетический аналог иванюкита – один из наиболее эффективных сорбентов одно-, двух- и трехвалентных металлов из кислых водных растворов. Рассматриваемый в данной работе каркасный титаносиликат AM-4, $\text{Na}_3(\text{Na,H})[(\text{Ti}_2\text{O}_2)(\text{Si}_2\text{O}_6)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, является синтетическим Na-аналогом линтисита и кукисвумита, открытых, соответственно, в Ловозерском и Хибинском массивах.

Соединение AM-4 впервые получено и детально исследовано М. С. Дадачовым и его коллегами [1] в 1997 году, а Ю.П. Декайлон [2] предложил вариант практического применения AM-4 в качестве сорбента для извлечения катионов Sr^{2+} из водных растворов. Однако, наиболее важные с практической точки зрения свойства AM-4 были установлены после открытия катион дефицитных аналогов линтисита – пункаруайвита, а также елисеевита – и экспериментов по их получению из линтисита [3, 4]. В частности, было установлено, что даже кратковременная обработка кислыми водными растворами приводит к удалению из состава линтисита всех катионов, за исключением Si и Ti, с трансформацией титаносиликатного каркаса по редкой в неорганической химии схеме «монокристалл в монокристалл». Образовавшийся слоистый титаносиликат L3, $\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$, можно подвергнуть обратной трансформации в каркасный титаносиликат линтиситового типа посредством интеркаляции подходящих катионов между титаносиликатными наноблоками $\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ [4, 5]. В дальнейшем было показано [6], что, подобно всем прочим представителям группы линтисита, AM-4 в кислой среде также переходит в полный аналог L3 (далее SYNAN L3) при полном сохранении исходной кристалличности. Таким образом, L3 и его синтетический аналог SYNAN L3 являются своего рода титаносиликатными наноконструкторами для создания соединений с прогнозируемыми свойствами.

В настоящей работе были проведены исследования по интеркаляции катионов Cs^+ и Ag^+ в структуру SYNAN L3 при его обработке водными растворами солей этих металлов. В результате были получены синтетические соединения SYNAN L3:Ag, $(\text{Ag}_{0,5}\text{H}_{3,5})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$, и SYNAN L3:Cs, $(\text{CsH}_3)\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, идентичные по составу и свойствам соответствующим производным из природных минералов [5], а также определены оптимальные условия для их гидротермального синтеза. Ввиду идентичности свойств L3:Ag/Cs и SYNAN L3:Ag/Cs можно рекомендовать полученные синтетические материалы для использования в качестве фотокатализаторов и регенерируемых сорбентов радиоактивного йода из водных растворов.

Синтез AM-4, используемого в вышеописанных экспериментах, был осуществлён гидротермальным способом на основе TiCl_3 и TiCl_4 , производимых из лопаритового концентрата ловозерских месторождений на ОАО «СЗМ» (г. Соликамск). В ходе работ также

была установлена возможность получения этого соединения из продуктов сернокислотной переработки титанита хибинских апатитовых месторождений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации» и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Список литературы

1. Dadachov M. S., Rocha J., Ferreira A., et al. *Ab initio* structure determination of layered sodium titanium silicate containing edge-sharing titanate chains (AM-4) $\text{Na}_3(\text{Na,H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Chem. Commun. 1997. P. 2371–2372.
2. Decaillon J.G. Study of the ion exchange selectivity of layered titanosilicate $\text{Na}_3(\text{Na,H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AM-4, for strontium // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2002. Vol. 20. P. 273–291.
3. Yakovenchuk V.N. Eliseevite, $\text{Na}_{1.5}\text{Li}[\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{12.5}(\text{OH})_{1.5}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new microporous titanosilicate from the Lovozero alkaline massif (Kola Peninsula, Russia) / V.N.Yakovenchuk, G.Yu.Ivanyuk, S.V.Krivovichev, Ya.A.Pakhomovsky, E.A.Selivanova, J.A.Korchak, Yu.P.Men'shikov, S.V.Drogobuzhskaya, O.A.Zalkind // American Mineralogist. 2011. Vol. 96. P. 1624–1629.
4. Yakovenchuk V.N. Microporous titanosilicates of the lintsite-kukisvumite group and their transformation in acidic solutions / V.N.Yakovenchuk, S.V.Krivovichev, Ya.A.Pakhomovsky, E.A.Selivanova, G.Yu.Ivanyuk // Minerals as Advanced Materials II (Ed. S.V.Krivovichev). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg. 2012. P. 229–238.
5. Kalashnikova G. O. Selivanova E. A., Yakovenchuk V. N., et al. Titanosilicate nanopuzzle based on single-crystal-to-single-crystal transformation of kukisvumite $\rightarrow \text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ // Minerals as advanced materials III, International workshop Kirovsk, 25–29.06.2013. P. 45–48.
6. Спиридонова Д.В., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н. Синтез и структура $\text{Ti}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ – нового слоистого титаносиликата // Тезисы VI национальной кристаллохимической конференции, Суздаль, 1–4 июня 2011 г. С. 148–149.

References

1. Dadachov M. S., Rocha J., Ferreira A., et al. *Ab initio* structure determination of layered sodium titanium silicate containing edge-sharing titanate chains (AM-4) $\text{Na}_3(\text{Na,H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Chem. Commun. 1997. P. 2371–2372.
2. Decaillon J.G. Study of the ion exchange selectivity of layered titanosilicate $\text{Na}_3(\text{Na,H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AM-4, for strontium // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2002. Vol. 20. P. 273–291.
3. Yakovenchuk V.N. Eliseevite, $\text{Na}_{1.5}\text{Li}[\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{12.5}(\text{OH})_{1.5}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new microporous titanosilicate from the Lovozero alkaline massif (Kola Peninsula, Russia) / V.N.Yakovenchuk, G.Yu.Ivanyuk, S.V.Krivovichev, Ya.A.Pakhomovsky, E.A.Selivanova, J.A.Korchak, Yu.P.Men'shikov, S.V.Drogobuzhskaya, O.A.Zalkind // American Mineralogist. 2011. Vol. 96. P. 1624–1629.
4. Yakovenchuk V.N. Microporous titanosilicates of the lintsite-kukisvumite group and their transformation in acidic solutions / V.N.Yakovenchuk, S.V.Krivovichev, Ya.A.Pakhomovsky, E.A.Selivanova, G.Yu.Ivanyuk // Minerals as Advanced Materials II (Ed. S.V.Krivovichev). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg. 2012. P. 229–238.
5. Kalashnikova G. O. Selivanova E. A., Yakovenchuk V. N., et al. Titanosilicate nanopuzzle based on single-crystal-to-single-crystal transformation of kukisvumite $\rightarrow \text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ // Minerals as advanced materials III, International workshop Kirovsk, 25–29.06.2013. P. 45–48.
6. Спиридонова Д.В., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н. Синтез и структура $\text{Ti}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ – нового слоистого титаносиликата // Тезисы VI национальной кристаллохимической конференции, Суздаль, 1–4 июня 2011 г. С. 148–149.

СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ ЦИКЛОИМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИНА p_6 С ФУЛЛЕРЕНОМ C_{60}

Кармова Фатима Мажмудиновна, аспирант, Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, кафедра химии и технологии биологически активных соединений, факультет биотехнологии и органического синтеза, 119571, Россия, г. Москва, пр. Вернадского, 86, E-mail: fatima_karmova@mail.ru

Лебедева Виктория Сергеевна, ст. науч. сотр. кафедры химии и технологии биологически активных соединений, Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, факультет биотехнологии и органического синтеза, 119571, Россия, г. Москва, пр. Вернадского, 86, E-mail: phsstr@gmail.com

Мионов Андрей Федорович, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии биологически активных соединений, Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, факультет биотехнологии и органического синтеза, 119571, Россия, г. Москва, пр. Вернадского, 86, E-mail: mironov@mitht.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью новых биологически активных соединений широкого спектра действия.

Цель работы: заключалась в получении конъюгатов производных природных хлоринов и фуллерена C_{60} , поглощающих в ближней ИК-области спектра для дальнейшего изучения их биологической активности.

Методы исследования: ЯМР, масс-спектрометрия, электронная абсорбционная спектроскопия.

Результаты: взаимодействием метилового эфира пурпурина 18 и аминокислотных производных C_{60} с последующей обработкой уксусным ангидридом синтезированы новые хлорин-фуллерены.

Ключевые слова: хлорофилл a , хлорины, фуллерен C_{60} , фотосенсибилизаторы, фотодинамическая терапия.

SYNTHESIS OF CONJUGATES OF CHLORIN p_6 CYCLOIMIDE WITH FULLERENE C_{60}

Fatima M. Karmova, postgraduate student, M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Department of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Faculty of biotechnology and organic synthesis, 86, Vernadskogo Avenue, Moscow, 119571, Russia, E-mail: fatima_karmova@mail.ru

Victorya S. Lebedeva, Senior Researcher of Department of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Faculty of biotechnology and organic synthesis, 86, Vernadskogo Avenue, Moscow, 119571, Russia, E-mail: phsstr@gmail.com

Andrey F. Mironov, Professor, Head of Department of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Faculty of biotechnology and organic synthesis pr. Vernadskogo, 86, Moscow, 119571, Russia, E-mail: mironov@mitht.ru

Relevance of the work is caused by necessity for new biologically active compounds with broad spectrum of activity.

The main aim of the study: to obtain conjugates of natural chlorins and fullerene C_{60} absorbing in the near-IR region of the spectrum for further study of their biological activity.

The methods used in the study: NMR, mass-spectrometry, electron absorption spectroscopy.

The results: by reaction of methyl purpurin 18 and aminoalkyl derivatives of C_{60} followed by treatment with acetic anhydride new chlorin-fullerenes were synthesized.

Key words: chlorophyll a , chlorins, fullerene C_{60} , photosensitizers, photodynamic therapy.

Поиск новых биологически активных соединений широкого спектра действия вызвал повышенное внимание к конъюгатам порфиринов и фуллеренов, обладающих уникальными фотофизическими и биологическими свойствами и представляющих интерес как потенциальные сенсибилизаторы для фотодинамической терапии рака и антимикробной фотодинамической терапии. Наиболее часто используемыми методами для получения подобных структур являются реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения, конденсация

органических азидов с C_{60} , конденсации малоновых эфиров под действием иода в основных условиях, реакция Дильса-Альдера с циклическими сульфонами и конденсация C_{60} с бутадиенами.

Нами хлорин-фуллерены получены раскрытием ангидридного кольца метилового эфира пурпурина 18 аминокалкилсодержащими производными фуллерена C_{60} с последующим замыканием смеси образующихся амидов хлорина p_6 в циклоимиды под действием уксусного ангидрида. Исходный хлорин, производное хлорофилла a – пурпурин 18 **1** был синтезирован окислением хлорофилла a , предварительно экстрагированного из синезеленой водоросли *Spirulina platensis*. Возможность раскрытия ангидридного кольца пурпурина 18 действием алкиламинов и аминоспиртов была ранее показана в работах [1, 2]. Аминокалкилфуллерены **3a-c** синтезировали кипячением C_{60} **2** с соответствующими алкилдиаминами в толуоле [3]. Модифицированный C_{60} **3a-c** кипятили с метиловым эфиром пурпурина 18 **1** в хлороформе и образующуюся смесь амидов хлорина p_6 без выделения обрабатывали уксусным ангидридом с получением хлорин-фуллеренов **4a-c**. В электронном спектре синтезированных соединений максимум поглощения наблюдался в области 705–708 нм. Структура конъюгатов **4a-c** была подтверждена данными ЯМР и масс-спектрометрии.

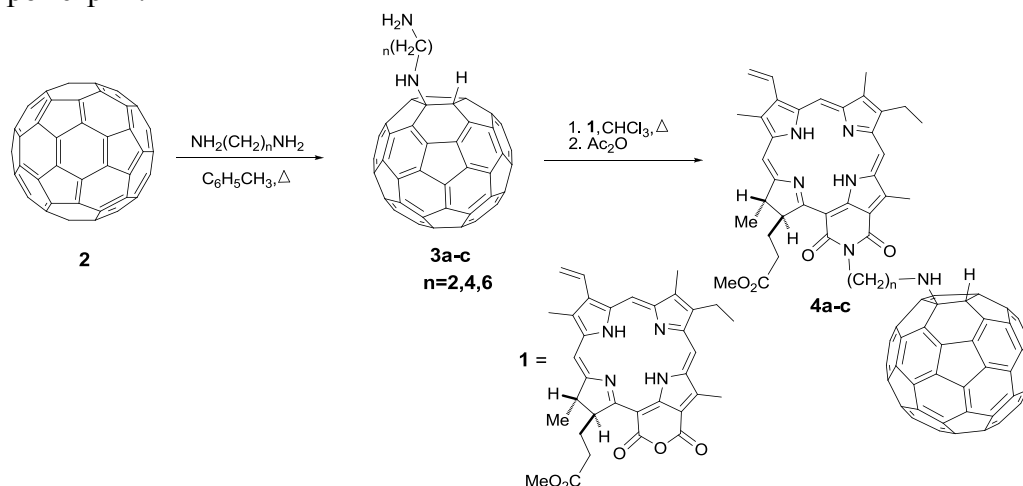


Рис. 1. Синтез конъюгатов циклических имидов хлорина p_6 и фуллерена C_{60} **4a-c**

Таким образом, взаимодействием аминокалкилсодержащих производных фуллерена C_{60} с метиловым эфиром пурпурина 18 синтезированы новые хлорин-фуллереновые системы, поглощающие в области 705–708 нм.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки РФ (№ 01201461068).

Список литературы

1. Zheng G. Synthesis, photophysical properties, tumor uptake, and preliminary *in vivo* photosensitizing efficacy of a homologous series of 3-(1¹-alkyloxy)ethyl-3-devinylpurpurin-18-*N*-alkylimides with variable lipophilicity / G. Zheng, S. Camacho, W. R. Potter, D. A. Bellnier, B.W. Henderson, T. J. Dougherty // J. Med. Chem. 2001. Vol. 44. P. 1540–1559.
2. Миронов А. Ф. Синтез и химические превращения *N*-гидрокси- и *N*-гидроксиалкилциклоимидов хлорина p_6 / А. Ф. Миронов, Р. Д. Рузиев, В. С. Лебедева // Биоорганическая химия. 2004. Т. 30. P. 520–530 (Russ. J. Bioorg. Chem. 2004. Vol. 30. P. 466–476).
3. Lim M. K. Linking of N3 dye with C_{60} through diaminohydrocarbons for enhanced performance of dye-sensitized TiO_2 solar cells / M. K. Lim, S.-R. Jang, R. Vittal, J. Lee, K.-J. Kim // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2007. Vol. 190. P. 128–134.

References

1. Zheng G. Synthesis, photophysical properties, tumor uptake, and preliminary *in vivo* photosensitizing efficacy of a homologous series of 3-(1¹-alkyloxy)ethyl-3-devinylpurpurin-18-*N*-alkylimides with variable lipophilicity / G. Zheng, S. Camacho, W. R. Potter, D. A. Bellnier, B.W. Henderson, T. J. Dougherty // J. Med. Chem. 2001. Vol. 44. P. 1540–1559.
2. Mironov A. F. Sintez i himicheskie prevrascheniya *N*-gidroksi- i *N*-gidroksialkilkicloimidov hlorina p_6 / A. F. Mironov, R. D. Ruziev, V. S. Lebedeva // Bioorganicheskaya himiya. 2004. T. 30. P. 520–530 (Russ. J. Bioorg. Chem. 2004. Vol. 30. P. 466–476).
3. Lim M. K. Linking of N3 dye with C₆₀ through diaminohydrocarbons for enhanced performance of dye-sensitized TiO₂ solar cells / M. K. Lim, S.-R. Jang, R. Vittal, J. Lee, K.-J. Kim // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2007. Vol. 190. P. 128–134.

УДК: 678.027.94 – 022.532, 537.311.322

ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-ПАРА-КСИЛИЛЕНА С МЕТАЛЛАМИ

Клименко Инна Валерьевна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 4,
E-mail: inna@deom.chph.ras.ru

Завьялов Сергей Алексеевич, канд. хим. наук, вед. науч. сотр. НИЦ «Курчатовский институт»,
123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, 1, E-mail: zavyalov@cc.nifhi.ac.ru

Журавлева Татьяна Стахиевна, д-р физ.-мат. наук, зав. лаб. ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 4,
E-mail: zhur@deom.chph.ras.ru

Актуальность работы. Создание новых композиционных материалов для нужд электронной промышленности с применением достижений нанотехнологий является одним из важных направлений развития современной науки. Электрические, оптические, механические свойства материалов, полученных при введении металлических наночастиц в полимерную матрицу, отличаются от объемных свойств компонентов. При этом структура и свойства новых гибридных нанокмпозитов в значительной степени зависят от природы и концентрации наночастиц в матрице. Исследование физических свойств, а именно, электропроводности данных материалов, является актуальной задачей при создании нанокмпозитов с заданными свойствами и определении механизма транспорта зарядов.

Цель работы - для пленок полимерных композитов поли-*p*-ксилилена (ППК) с добавками наночастиц Fe, Co, Ni, Sn исследовать зависимость темновой проводимости при комнатной температуре в диапазоне концентраций (С) наночастиц С = 2–100 об. %, а также температурную (15–300 К) зависимость темновой проводимости нанокмпозитов ППК+Fe.

Методы исследования: электрические измерения проводились двухзондовым методом в криостате фирмы Leybold с помощью автоматизированной лабораторной установки постоянного тока на базе электрометров SMU 237 Keithley и TR8652 Advantest.

Результаты. Установлено, что с ростом С до 8–10 об. % сопротивление пленок R(С) при комнатной температуре уменьшается для всех нанокмпозитов. Максимальное уменьшение составляет 10–12 порядков для композитов с наночастицами Fe and Sn. При уменьшении температуры от 300 К до 15 К проводимости пленок нанокмпозитов ППК+Fe с концентрацией наночастиц С = 2–12 об. % монотонно уменьшаются. Для пленки ППК+Fe с концентрацией наночастиц С = 14 об. % проводимость в диапазоне от 300 К до 230 К уменьшается, а при Т < 230 К возрастает, т.е. изменяется по металлическому типу. В пленках с концентрацией Fe 100 об. % изменение проводимости от температуры происходит по металлическому типу во всем температурном диапазоне.

Ключевые слова: нанокмпозиты, поли-пара-ксилилен, наночастицы Fe, Co, Ni, Sn, темновая проводимость, температурная зависимость проводимости.

NANOCOMPOSITES ELECTRICAL CONDUCTIVITY BASED ON POLY-PARA-XYLYLENE + METALS

Inna V. Klimenko, Ph.D., Senior Researcher of Emmanuel Institute of Biochemical Physics Russia, 4, Kosygina Street, Moscow, 119334, Russia, E-mail: inna@deom.chph.ras.ru

Sergey A. Zavyalov, Ph.D., Leading Researcher of National Research Centre "Kurchatov institute", 1, Akademika Kurchatova area, Moscow, 123182, Russia, E-mail: zavyalov@cc.nifhi.ac.ru

Tat'yana S. Zhuravleva, D.Sc., Head of the laboratory of Emmanuel Institute of Biochemical Physics, 4, Kosygina Street, Moscow, 119334, Russia, E-mail: zhur@deom.chph.ras.ru

Relevance of the work. The creation of new composite materials for electronic industry needs with application of nanotechnologies achievements is one of the important directions of modern science development. Electrical, optical, mechanical properties of the materials received at introduction of metal nanoparticles to a polymeric matrix, differ from volume properties of components. Thus, the structure and properties of new hybrid nanocomposites substantially depend on nature and concentration of nanoparticles in a matrix. The research of physical properties, namely, conductivity of these materials, is an actual task at creation of nanocomposites with desired properties and definition of charges transport mechanism.

The main aims of this work are to investigate a dark conductivity dependence at room temperature in poly-para-xylylene (PPX) – nanoparticles composite films with different concentration of nanoparticles ($C = 2-100$ vol. %); nanoparticles of Fe, Co, Ni and Sn were used, and also to investigate temperature (15-300 K) dependence of dark conductivity of nanocomposites PPX+Fe.

The methods used in the study: Electric measurements were carried out by a two-probe method in the Leybold cryostat with the help of the automated laboratory facility of a direct current on the basis of the electrometers SMU 237 Keithley and TR8652 Advantest.

The results It was found out that the resistance $R(C)$ decrease for all nanocomposites with the increase of nanoparticles concentration up to $C = 8-10$ vol. %.. The maximum reduction is $\sim 10-12$ orders for composites with Fe and Sn nanoparticles. The conductivity of the films with $C_{Fe} = 2-12$ vol. % monotonously decreases at the temperature range from 300 K to 15 K For the films with $C_{Fe} = 14$ vol. % in the range $T = 300-230$ K there is a monotonous decrease and at $T < 230$ K there is an increase of the conductivity (the "metal" nature of the temperature dependence of $\sigma(T)$ takes place). In the pure Fe films ($C_{Fe} = 100$ vol. %) $\sigma(T)$ changes on the metal type.

Key words: nanocomposites, poly-para-xylylene, Fe, Co, Ni, Sn – nanoparticles, dark conductivity, temperature dependence of conductivity

Создание новых композиционных материалов для нужд электронной промышленности с применением достижений нанотехнологий является одним из важных направлений развития современной науки. Электрические, оптические, механические свойства материалов, полученных при введении металлических (Me) наночастиц в полимерную матрицу, отличаются от объемных свойств компонентов. При этом структура и свойства новых гибридных нанокомполитов зависят, в значительной степени, от природы и концентрации наночастиц в матрице, а также определяются взаимодействием наночастиц друг с другом и с полимерной матрицей. Данные свойства наглядно демонстрируют тонкопленочные металл-полимерные нанокомполиты на основе матрицы из поли-*n*-ксилилена (ППК) [1]

В работе для получения нанокомполитов ППК-Me использован метод совместного осаждения паров металла и мономера (*n*-ксилилена) на охлаждаемую (77 K) подложку, в результате которого образуется метастабильный конденсат из бирадикалов мономера и атомов Me. В процессе нагрева данного метастабильного конденсата до комнатной температуры матрица полимеризуется. [1]. Такой способ получения нанокомполитов достаточно эффективен, легко совмещается с массовой технологией производства микроэлектроники и позволяет получить тонкие пленки, содержащие наночастицы Me различной концентрации. Процесс образования наночастиц на стадии осаждения соконденсата мономера (*n*-ксилилена) и Me, а также структура образующегося нанокомполита зависят от концентрации металла и соотношения объемной и поверхностной

свободной энергии наночастицы. Свободная энергия определяется взаимодействием с матрицей. Большое влияние на структуру нанокомпозитов оказывает также скорость и тепловой эффект реакции полимеризации. Установлено [2], что нанокомпозиты на основе ППК с добавками наночастиц Me, полученные данным методом, обладают необычными магнитными, каталитическими и сенсорными свойствами.

Исследование физических свойств, а именно, электропроводности данных материалов, является актуальной задачей при создании нанокомпозитов с заданными свойствами и определении механизма транспорта зарядов. В данной работе для пленок полимерных композитов поли-*n*-ксилилена с добавками наночастиц Fe, Co, Ni, Sn была исследована зависимость темновой проводимости при комнатной температуре в диапазоне концентраций (С) наночастиц $C = 2\text{--}100$ об. %, а также температурная (15–300 К) зависимость темновой проводимости нанокомпозитов ППК+Fe. Электрические измерения проводились двухзондовым методом в криостате фирмы Leybold с помощью автоматизированной лабораторной установки постоянного тока на базе электрометров SMU 237 Keithley и TR8652 Advantest. Для измерений использовали подложку из ситала с вожженными поверхностными электродами типа «гребенка», по 20 зубьев с каждой стороны, расстояние между зубьями 70 мкм; Толщина пленок составляла ~ 0.5 мкм.

Зависимость электрического сопротивления металлосержащих нанокомпозитов в вакууме при комнатной температуре от концентрации Me приведена на рис.1.

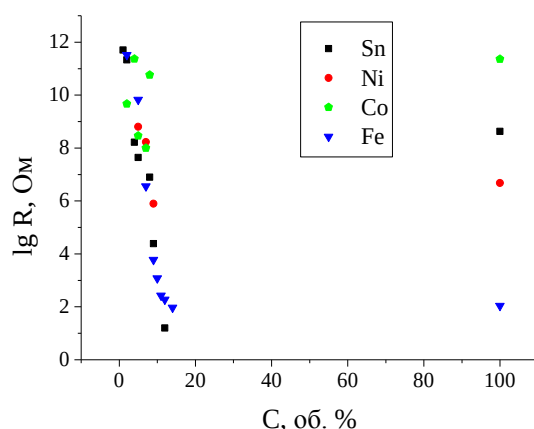


Рис. 1. Зависимость сопротивления пленок ППК с добавками наночастиц Fe, Co, Ni и Sn от концентрации наночастиц, $T = 300$ К

Как следует из рис 1, при изменении C наночастиц от 2 до 14 об. % происходит резкое уменьшение сопротивления пленок $R(C)$ при комнатной температуре для всех нанокомпозитов на 6-12 порядков. Сопротивление пленок наночастиц металлов ($C = 100$ об. %) уменьшается на ~ 10 порядков в ряду $\text{Co} > \text{Sn} > \text{Ni} > \text{Fe}$ и для пленок наночастиц Fe и Ni ($C = 100$ об. %) того же порядка, что и сопротивление композитов с содержанием наночастиц металла $C = 10$ об. %, а для Sn и Co – больше на 7 и 4 порядков, соответственно.

Итак, все процессы, происходящие в данных системах, являются следствием сложных процессов состояния матрицы, количества и распределения наночастиц в ней, расстояния между наночастицами, а также их взаимодействием между собой.

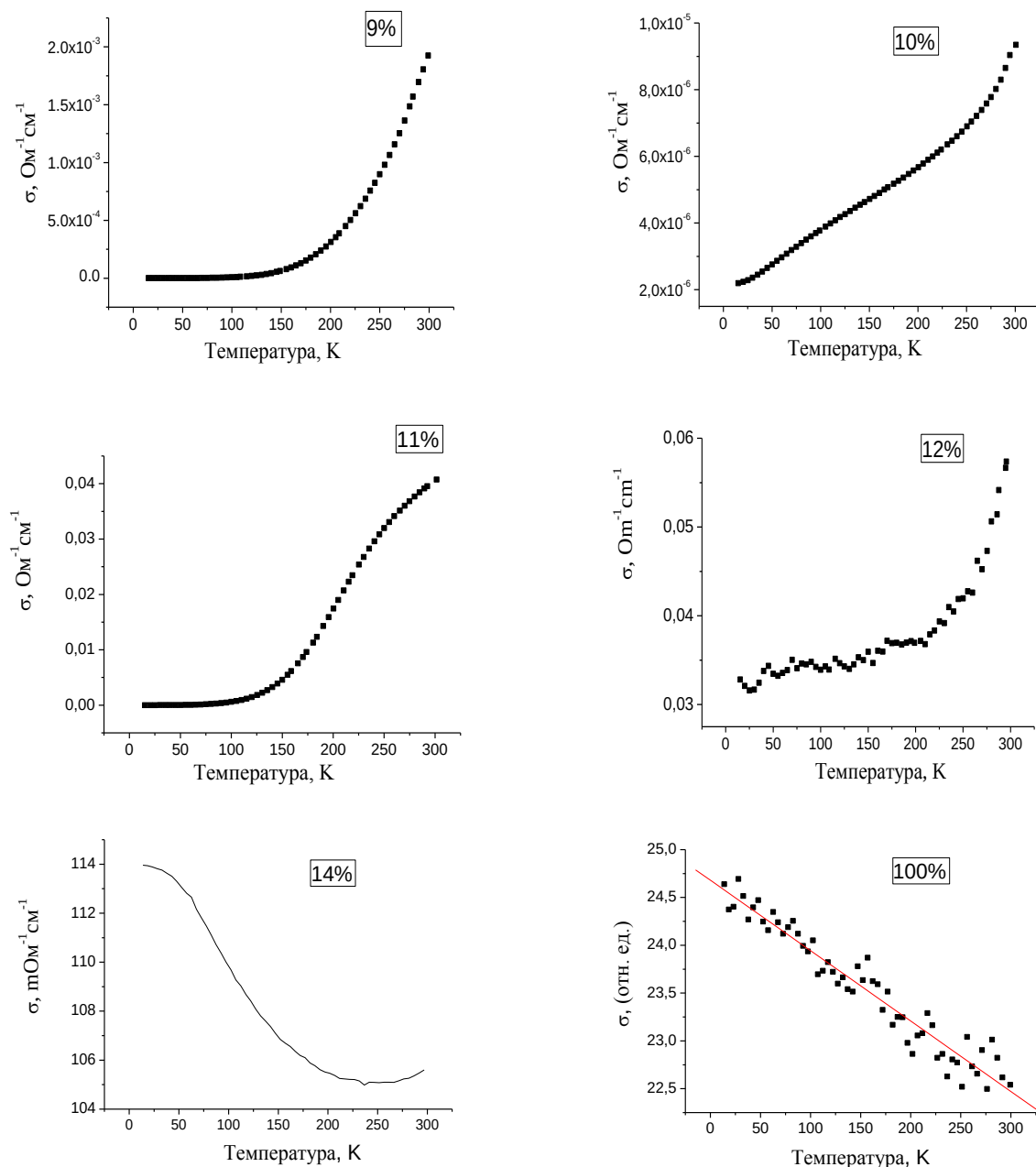


Рис.2. Зависимости проводимостей от температуры T пленок PPX + Fe с концентрацией наночастиц 9–100 об. %

Список литературы

1. Завьялов С.А. Структура и свойства гибридных тонкопленочных нанокompозитов металл-полипараксилилен / С.А.Завьялов, Й. Схоунман, А.Н. Пивкина, Р.В. Гайнутдинов //Химическая физика. 2007. Т. 26, № 4. С. 81–87
2. Трахтенберг Л.И. Нанокompозиционные металлполимерные пленки: сенсорные, каталитические и электрофизические свойства./ Л.И.Трахтенберг, Г.Н. Герасимов, В.К. Потапов, Т.Н. Ростовщиков, В.В. Смирнов, В.Ю. Зуфман // Вестник. Моск. Ун-та, сер.2 Химия. 2001. Т. 42, № 5. С. 325–331
3. Козуб В.И.Транспорт электронов в монодисперсных наноструктурах металлов / В.И.Козуб, В.М. Кожевин, Д.А. Явсин, С.А. Гуревич // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 81, Вып. 5. С. 287–291

References

1. Zav'yalov S.A. Struktura i svoystva gibridnyh tonkoplenochnykh nanokompозитов metall-poliparaksililen / S.A.Zav'yalov, J. Shounman, A.N. Pivkina, R.V. Gajnutdinov //Himicheskaya fizika. 2007. Т. 26, No 4. S. 81–87

2. Trahtenberg L.I. Nanokompozicionnye metallpolimernye plenki: sensornye, kataliticheskie i `elektrofizicheskie svoystva./ L.I.Trahtenberg, G.N. Gerasimov, V.K. Potapov, T.N. Rostovschikov, V.V. Smirnov, V.Yu. Zufman // Vestnik. Mosk. Un-ta, ser.2 Himiya. 2001. T. 42, No 5. S. 325–331
3. Kozub V.I. Transport `elektronov v monodispersnyh nanostrukturah metallov / V.I.Kozub, V.M. Kozhevin, D.A. Yavsin, S.A. Gurevich // Pis'ma v Zh`ETF. 2005. T. 81, Vyp. 5. S. 287–291

УДК 544.653

ОСОБЕННОСТИ КАТОДНОГО ОСАЖДЕНИЯ И АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК Ni – Cu, Ni – Cd

Кубылинская Аэлита Андреевна, аспирант, Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, пр. Советский, 18, E-mail: aelita.91@mail.ru

Иванова Наталья Владимировна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Кемеровский государственный университет, химический факультет, 650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6, E-mail: sayga@ngs.ru

Захаров Юрий Александрович, чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой химии твердого тела, Кемеровский государственный университет, химический факультет, 650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6, E-mail: zaharov@kemsu.ru

Якубик Денис Геннадьевич, канд. хим. наук, доцент кафедры химии твердого тела, Кемеровский государственный университет, химический факультет, 650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6, E-mail: den@kemsu.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки методов синтеза и исследования свойств наноразмерных систем, нанесенных на подложки из углеродных материалов. Особый интерес представляет формирование биметаллических тонкопленочных или nanoостровковых систем, содержащих медь, кобальт и никель, обладающих высокими каталитическими и магнитными свойствами. Перспективным методом создания таких материалов является электролитическое осаждение, позволяющее в широком диапазоне варьировать характеристики металлических осадков без внесения реагентов-восстановителей.

Цель работы заключалась в исследовании процессов электроосаждения и анодного окисления тонких пленок на основе меди, никеля и кадмия индивидуально и в составе двойных систем с использованием подложек из графита.

Методы исследования: инверсионная и циклическая вольтамперометрия.

Результаты: показана возможность получения тонкопленочных структур Cu, Ni, Cd, а также Cu–Ni и Cd–Ni путем электролитического осаждения из аммиачного буферного раствора на поверхность графитового электрода. По данным анодной вольтамперометрии, выбранные условия синтеза обеспечивают линейное накопление указанных металлов на поверхности электрода. Исследовано влияние соотношения концентраций ионов металлов в электролизере и последовательности электроосаждения на параметры вольтамперных кривых анодного окисления получаемых осадков. При исследовании совместного катодного восстановления металлов установлено образование нескольких бинарных фаз на поверхности электрода, предположительно, твердых растворов в случае системы Cu–Ni и интерметаллических соединений – при электроосаждении системы Cd–Ni.

Ключевые слова: наноразмерные металлические системы, медь, никель, кадмий, электроосаждение, анодное окисление, вольтамперометрия.

CHARACTERISTICS OF CATHODIC DEPOSITION AND ANODIC OXIDATION OF Ni – Cu, Ni – Cd THIN FILMS

Aelita A. Kubylinskaya, postgraduate student, Institute of Coal Chemistry and Material Science, 18, Sovetskii Avenue, Kemerovo, 650000, Russia, E-mail: aelita.91@mail.ru

Natalya. V. Ivanova, Ph.D., Associate Professor, department of analytical chemistry, Kemerovo State University, Chemistry Department, 6, Krasnaya Street, Kemerovo, 650043, Russia, E-mail: sayga@ngs.ru

Yuri A. Zakharov, Corresponding Member of RAS, D.Sc., Head of Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University, Chemistry Department, 6, Krasnaya Street, Kemerovo, 650043, Russia, E-mail: zaharov@kemsu.ru

Denis G. Yakubik, Ph.D., Associate Professor, Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University, Chemistry Department, 6, Krasnaya Street, Kemerovo, 650043, Russia, E-mail: den@kemsu.ru

Relevance of the work is caused by necessity to develop methods of synthesis and characterization of nanosized systems deposited on carbon substrates. Of particular interest is the formation of bimetallic thin film or nanoisland systems containing copper, cadmium and nickel having excellent magnetic and catalytic properties. A promising method of creating these materials is electrolytic deposition, which allows to vary the properties of metal deposits without a reducing agent.

The main aim of the study: the investigation of the electrodeposition and subsequent anodic oxidation of copper, nickel, cadmium, and their mutual binary systems.

The methods used in the study: stripping and cyclic voltammetry.

The results: the possibility of obtaining Cu, Ni, Cd, Cu–Ni and Cd–Ni thin films by electrodeposition on graphite from ammoniacal buffer media was shown. According to the anodic voltammetry data selected synthesis conditions provide a linear accumulation of metals on the electrode surface. The influence of the concentrations ratio of the metal ions in the electrolytic cell and sequence of electrodeposition on the anodic voltammetric curves was studied. In the process of cathodic coreduction of metals was found the formation of several binary phases, probably, the solid solution in the case of Cu–Ni system and intermetallic compounds for Cd–Ni system.

Key words: nanosized metals, copper, nickel, cadmium, electrodeposition, anodic oxidation, voltammetry.

Перспективным направлением в использовании различных видов углеродных материалов, как компактных, так и обладающих высокоразвитой поверхностью, является создание на их основе металл-углеродных композитов, которые находят свое применение в качестве катализаторов химических и электрохимических реакций, а также при функционировании источников хранения заряда и магнитной информации. Особый интерес представляет формирование биметаллических тонкопленочных систем, содержащих медь, кобальт и никель, обладающих превосходными каталитическими и магнитными свойствами. Несмотря на удачное сочетание таких свойств углеродных материалов как значительная электропроводность, химическая стойкость, низкая активность в побочных реакциях выделения кислорода и водорода, электролитические методы нанесения металлов на углеродные подложки разработаны сравнительно мало. Например, изучены особенности электроосаждения меди, никеля и кобальта из сульфат-цитратных [1–3] и хлоридных [4,5] электролитов, с использованием в качестве подложек углеситалловых, стеклогуглеродных и медных электродов. Проблемы электрохимического осаждения двухкомпонентных металлических систем на инертную поверхность связаны с энергетическими трудностями, возникающими при формировании активных центров, необходимых для кристаллизации новой фазы при катодном восстановлении металла. Целью настоящей работы явилось исследование процессов электролитического осаждения тонкопленочных структур на основе меди, никеля и кадмия индивидуально и в составе двойных систем на подложки из графита. Работа проводилась методом инверсионной вольтамперометрии, с использованием полярографа ПУ-1 в трёхэлектродном режиме. Подложкой для электроосаждения являлся импрегнированный графит. Электроосаждение бинарных осадков Cd–Ni, Cu–Ni осуществлялось на предельном токе диффузии ионов металлов (–1,6 В). Изучены различные варианты последовательного введения компонентов бинарных систем Cd–Ni, Cu–Ni. Для исследования характеристик получаемых осадков использовали метод анодной вольтамперометрии, при этом производилась линейная развертка потенциала ($v = 100$ мВ/с) с регистрацией вольтамперной кривой.

Изучено электрохимическое поведение индивидуально каждого из компонентов систем, а затем особенности совместного электроосаждения биметаллов. При индивидуальном осаждении металлов, осуществлялся выбор оптимального по составу фонового электролита, начального напряжения и времени накопления. Линейные зависимости тока пиков и площади под пиками от концентраций ионов металлов в растворе были получены в аммиачном буферном растворе.

Показано, что анодное окисление меди в среде 0,1 М аммиачного буферного раствора происходит в две стадии с формированием двух пиков на вольтамперной кривой, при окислении никеля и кадмия наблюдается один пик тока.

При исследовании процессов совместного электроосаждения меди и никеля наблюдаются закономерности, которые не характерны для систем, образующих непрерывный ряд твердых растворов: на вольтамперных кривых всегда наблюдаются от двух до четырёх пиков, потенциалы и токи которых зависят от концентраций ионов меди и никеля в электролизёре.

При осуществлении варианта $\text{Cu} \rightarrow \text{Ni}$ в области малых соотношений $c(\text{Ni}^{2+}) : c(\text{Cu}^{2+})$ происходит заметное снижение скорости осаждения меди. Пик окисления меди распадается на две составляющих (–270 и –340 мВ), причем, более «положительная» – преобладает. Вероятно, это связано с осуществлением послойного роста биметаллического осадка. Дальнейшее увеличение концентрации ионов никеля приводит к полному подавлению исходного пика меди, а также к формированию и росту пика в области потенциалов –420 мВ, что всего на 20 мВ положительнее пика окисления индивидуальной фазы никеля. Большая полуширина этого пика ($\approx$ на 30 мВ, относительно исходного пика никеля) и асимметрия, позволяют считать, что пик является результатом наложения двух (или более) пиков. Значительное перекрывание пиков не позволяет корректно измерить величину каждого из них, есть только возможность оценить суммарную площадь под всеми пиками, которая при отсутствии побочных процессов на анодной стадии отражает общее количество металлической фазы на поверхности электрода.

В варианте $\text{Ni} \rightarrow \text{Cu}$ повышение содержания ионов меди приводит к небольшому (на 30–40 мВ) увеличению потенциала и полуширины пика, соответствующего фазе никеля, что, как и в варианте $\text{Cu} \rightarrow \text{Ni}$, позволяет предположить наличие в электролитическом осадке фазы разбавленного твердого раствора на основе никеля. Кроме того, в характерной области потенциалов (–270 мВ и –80 мВ) появляются и увеличиваются пики окисления меди. Суммарное количество электричества, затраченное на окисление осадка с поверхности электрода, в этом случае линейно связано с концентрацией ионов меди в растворе, что говорит об отсутствии значимого изменения скоростей осаждения металлов при совместном присутствии.

Бинарная система никель-кадмий относится к иному фазовому типу, для которого, согласно диаграмме состояния, характерно образование серии интерметаллидов. На анодных кривых, полученных после электроосаждения биметаллического осадка Cd-Ni наблюдается формирование трёх дополнительных пиков в области более положительных потенциалов ($E_1 = -400$; $E_2 = -550$; $E_3 = -660$ мВ), относительно пика окисления фазы индивидуального кадмия, которая даже при малых содержаниях никеля практически исчезает с поверхности электрода. Следует отметить, что в данном случае для каждого соотношения концентраций ионов металлов характерна своя картина анодного окисления, так, при $c(\text{Ni}^{2+}) : c(\text{Cd}^{2+}) = 1 : 2$ наблюдаются пики E_1 и E_3 , по-видимому, формируются две фазы, резко отличающиеся содержанием более благородного компонента – никеля. Увеличение содержания никеля в осадке приводит к появлению пика E_2 и росту пика E_1 . Наиболее электроотрицательный пик E_3 практически отсутствует на вольтамперных кривых, начиная с соотношения $c(\text{Ni}^{2+}) : c(\text{Cd}^{2+}) = 1 : 1$.

Таким образом, электрохимическое поведение бинарной системы Ni-Cd можно объяснить с позиции образования в электролитическом осадке фаз интерметаллических соединений различного состава, каждому из которых соответствует анодный пик. Изменение содержания компонентов приводит к их перераспределению между фазами интерметаллидов и формированию наиболее термодинамически выгодного фазового состава. Сложная картина анодного окисления не позволяет, на данном этапе, строго интерпретировать механизмы процессов электроосаждения, так как наличие серии пиков может соответствовать как равномерному окислению нескольких фаз, так и селективному окислению одной фазы. Для

точного установления фазового состава необходимо привлечение физических методов исследования поверхности и состава раствора при анодном растворении бинарных систем.

Выводы:

- 1) показана возможность получения тонких пленок Cu, Ni, Cd, Cu–Ni and Cd–Ni, нанесенных на подложки из графита, путем электролитического осаждения в потенциостатическом режиме из аммиачного буферного электролита;
- 2) установлено, что на характеристики получаемых биметаллических осадков влияют последовательность электроосаждения и соотношение концентраций ионов металлов в растворе;
- 3) методом анодной вольтамперометрии установлено образование в ходе электроосаждения нескольких бинарных фаз, предположительно, твердых растворов в случае системы Cu–Ni и интерметаллических соединений Cd_xNi_y .

Список литературы

1. Rajasekaran N. Preparation, corrosion and structural properties of Cu–Ni multilayers from sulphate/citrate bath /N. Rajasekaran, S. Mohan//Corrosion Science. 2009. Vol. 51. P. 2139–2143.
2. Singh S. Structure and morphology of Cu/Ni film grown by electrodeposition method: A study of neutron reflectivity and AFM / S. Singh, S. Basu, S.K. Ghosh // Applied Surface Science. 2009. Vol. 255. P. 5910–5916.
3. Gomez E. Electrodeposition of Co–Ni and Co–Ni–Cu systems in sulphate–citrate medium/ E. Gomez, S. Pane, E. Valles // Electrochimica Acta. 2005. Vol. 51 P. 146–153.
4. Gomez, E Electrodeposition of Co–Ni alloys /E. Gomez, J. Ramirez, E. Valles // Journal of Applied Electrochemistry. 1998. Vol. 28. P. 71–79.
5. Duch, M. Development and Characterization of Co–Ni Alloys for Microsystems Applications / M. Duch, J. Esteve, E. Gómezand etc. // J. Electrochem. Soc. 2002. Vol. 149. P. C201–C208.

УДК 543.544

СОРБЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОТРИАЗОЛА ИЗ ВОДНОАЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Курбатова Светлана Викторовна, д-р хим. наук, профессор, декан химического факультета,
Самарский Государственный университет, 443011, Россия, г. Самара, ул. Ак. Павлова, 1,
E-mail: curbatsv@gmail.com

Джабиева Сара Али кызы, аспирант кафедры физической химии и хроматографии, Самарский
Государственный университет, химический факультет, 443011, Россия, г. Самара, ул. Ак. Павлова, 1,
E-mail: sarha@list.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки методики исследования производных бензотриазола, обладающих широким спектром биологической активности и используемых в медицине, оптике, электронике и других отраслях техники.

Цель работы: заключалась в исследовании закономерностей сорбции производных бензотриазола из водноацетонитрильных растворов.

Методы исследования: обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ОФ ВЭЖХ), кондуктометрия.

Результаты: установлены закономерности сорбции производных бензотриазола в условиях ОФ ВЭЖХ, подтвержденные данными электрохимического исследования растворов аналитов.

Ключевые слова: бензотриазол, обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография, октадецилсиликагель, сверхсшитый полистирол, пористый графитированный углерод, ацетонитрил, электрическая проводимость растворов.

BENZOTRIAZOLE DERIVATIVES SORPTION FROM WATER-ACETONITRILE SOLUTION

Svetlana V. Kurbatova, D.Sc., Professor, dean of Chemistry department, Samara State University, 1, Ac. Pavlov Street, Samara, 443011, Russia, E-mail: curbatsv@gmail.com

Sara A. Dzhabieva, postgraduate student of Physical Chemistry and Chromatography department, Samara State University, 1, Ac. Pavlov Street, Samara, 443011, Russia, E-mail: sarha@list.ru

Relevance of the work is due to a wide range of applications of nitrogen heterocycles in the field of medicine and various industries.

The main aim of this work concerns investigation of the benzotriazole derivatives sorption properties by RP HPLC method.

Methods: RP-HPLC (reversed-phase High Performance liquid chromatography), conductometry.

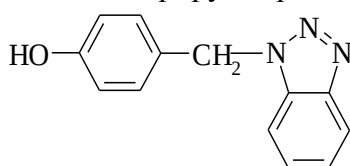
Results: revealed interesting patterns retention benzotriazole derivatives under condition RP-HPLC and carried out research electrochemical analyte solution.

Key words: benzotriazole, reverse-phase high performance liquid chromatography, octadecyl silica, hypercrosslinked polystyrene, porous graphitised carbon, acetonitrile, electric conductivity of the solution.

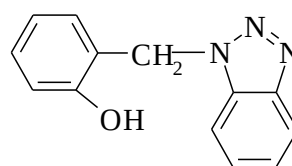
Азотсодержащие гетероциклы обладают широким спектром практических свойств, способствующих их применению в фармацевтической промышленности, оптике, электронике, а также в качестве смазочных масел и ингибиторов коррозии, что, в свою очередь, требует разработки методов их качественного и количественного определения [1].

Нами исследованы закономерности сорбции некоторых производных бензотриазола из водно-ацетонитрильных элюентов различного количественного состава в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии на сорбентах различной химической природы. Показано влияние строения молекул исследованных соединений, их пространственной конфигурации и состава элюента на сорбцию октадецилсиликагелем (ОДС), сверхсшитым полистиролом (ССПС) и пористым графитированным углеродом (ПГУ). Установлено, что минимальное удерживание характерно для гидроксилсодержащих производных бензотриазола вне зависимости от природы сорбента и содержания в элюенте модификатора, что обусловлено образованием водородных связей между гидроксильной группой сорбата и компонентами подвижной фазы. Максимальная сорбция наблюдается для производных с двумя бензотриазольными фрагментами в молекуле в связи со значительными величинами их липофильности, поляризуемости и ван-дер-ваальсовым объемом, ответственными за дисперсионные взаимодействия, преимущественно реализуемые в условиях ОФ ВЭЖХ. При использовании в качестве сорбентов ССПС и ПГУ сорбируемость исследованных производных возрастает по сравнению с сорбцией на ОДС за счет проявления существенных π -взаимодействий неподеленных электронных пар атомов азота в молекулах сорбата и лабильной ароматической системой в случае ССПС или делокализованной электронной плотностью углеродной поверхности в случае ПГУ.

Описанный в литературе эффект «полярного удерживания» на ПГУ [2] при сорбции производных бензотриазола проявляется в повышенной селективности к разделению изомеров, что иллюстрирует приведенный ниже пример.



k (ПГУ) = 5,87
 k (ССПС) = 12,18
 k (ОДС) = 1,42



k (ПГУ) = 10,87
 k (ССПС) = 13,74
 k (ОДС) = 1,82

(ПФ ацетонитрил – вода 1:1)

Из представленных данных следует, что селективность ОДС к данным изомерам составляет 1.28, ССПС – 1.12, а селективность ПГУ – 1.85.

Поскольку производные бензотриазола являются амфолитами, в водноацетонитрильных растворах этих соединений возможно существование сложных равновесий, связанных с сольватацией молекул аналитов, протонированием и депротонированием по атомам азота или соответствующим функциональным группам. Для установления наличия ионизированных форм аналитов нами проведено исследование электрической проводимости водноацетонитрильных растворов производных бензотриазола. Установлено при этом, что величина электрической проводимости существенно зависит от природы сорбатов, природы и состава подвижной фазы, использованной в качестве растворителя при кондуктометрических исследованиях. Установлено, что зависимость удельной электрической проводимости производных бензотриазола от состава раствора (элюента) носит нелинейный характер, при этом на графиках соответствующих зависимостей присутствуют точки экстремума, что подтверждает сложность процессов в водноацетонитрильных растворах этих веществ.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания по гранту № 3.3209.2011.

This work was performed supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the state assignment grant № 3.3209.2011.

Список литературы

1. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 1996. 463с.
2. Forgacs' E. Retention characteristics and practical applications of carbon sorbents // J. Chromatogr. A. 2002. Vol. 975. P. 229–243.

References

1. Dzhilkrist T. Khimiya geterotsiklicheskih soedineniy. M.: Mir, 1996. 463s.
2. Forgacs' E. Retention characteristics and practical applications of carbon sorbents // J. Chromatogr. A. 2002. Vol. 975. P. 229–243.

УДК 543.544

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 1, 2, 3, 4-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНА

Курбатова Светлана Викторовна, д-р хим. наук, профессор кафедры физической химии и хроматографии, Самарский государственный университет, химический факультет, 443011, Россия, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, E-mail: curbatsv@gmail.com

Некрасова Надежда Андреевна, студент, Самарский государственный университет, химический факультет, 443011, Россия, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, E-mail: Nadeghdanekrasova@rambler.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью установления взаимосвязи структуры потенциально биологически активных соединений, к которым относятся тетрагидрохинолины, с проявляемыми ими физико-химическими свойствами и биологической активностью.

Цель работы заключалась в изучении зависимости межмолекулярных взаимодействий, реализуемых в сорбционной системе при хроматографировании производных 1,2,3,4-тетрагидрохинолина от природы сорбентов и состава подвижной фазы.

Методы исследования: обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография; квантово-химические расчеты выполнены с помощью метода функционала плотности в программе Gaussian 09.

Результаты. Исследована взаимосвязь строения производных 1,2,3,4-тетрагидрохинолина с заместителями в положениях 1, 2, 4 и 6 с их физико-химическими свойствами, рассчитанными квантово-химически, и характеристиками удерживания в условиях ВЭЖХ. Особенностью структуры исследованных соединений является наличие неплоского восстановленного циклического фрагмента, что обуславливает слабое удерживание на плоской поверхности углеродных адсорбентов. При сорбции на сверхсшитом полистироле выявлен значительный вклад в удерживание π - π -взаимодействий.

Ключевые слова: тетрагидрохинолины, ВЭЖХ, межмолекулярные взаимодействия, сорбция.

HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPH OF DERIVATIVES OF 1, 2, 3, 4-TETRAHYDROQUINOLINE

Svetlana V. Kurbatova, D.Sc., Professor of Department of Physical Chemistry and Chromotography, Samara State University, Chemistry Department, 1, Academician Pavlov Street, Samara, 443011, Russia, E-mail: curbatsv@gmail.com

Nadezhda A. Nekrasova, student, Samara State University, Chemistry Department, 1, Academician Pavlov Street, Samara, 443011, Russia, E-mail: Nadeghdanekrasova@rambler.ru

The relevance of the work is due to need to establish the structural relationship of potentially biologically active compounds, which include tetrahydroquinolines, with their physicochemical properties and biological activity.

The objective of this research was to study the dependences of intermolecular interactions realized in the adsorption system at chromatography of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline derivatives on the nature of sorbents and the composition of mobile phase.

Methods of research: Reversed-phase high performance liquid chromatography; Quantum chemical calculations (вырезала were) performed using the density functional method in Gaussian 09 program.

Results. A correlation between the structure of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline derivatives which substituents are at positions 1, 2, 4 and 6 with their physico-chemical properties (вырезала were) calculated by quantum chemical method and with the retention characteristics under conditions of HPLC. An important feature of structure of investigated compounds is the presence of nonplanar cyclic fragment, that causes weak retention on the flat surface of (вырезала the) carbon adsorbents. Under adsorbition on the hypercrosslinked polystyrene a significant contribution to the retention of π - π -interactions was identified.

Key words: tetrahydroquinolines , HPLC , intermolecular interactions , sorption.

До настоящего времени остается актуальной проблема установления взаимосвязи между строением и свойствами органических соединений. Мощным инструментом в установлении такой взаимосвязи является жидкостная хроматография, позволяющая реализовывать различные типы межмолекулярных взаимодействий в хроматографической системе посредством использования различных по природе сорбентов и подвижных фаз. Интересными моделями таких хроматоскопических исследований являются производные тетрагидрохинолина с потенциальной биологической активностью.

Нами исследовано хроматографическое поведение производных 1,2,3,4-тетрагидрохинолина в условиях ОФ ВЭЖХ при различных составах элюента на октадецилсиликагеле (ОДС), сверхсшитом полистироле (ССПС) и пористом графитированном углероде (ПГУ). В целом удерживание исследованных сорбатов подчиняется закономерностям ОФ ВЭЖХ и определяется величинами липофильности, поляризуемости, ван-дер-ваальсова объема. В то же время показано, что несмотря на неполярный характер использованных сорбентов, характеристики удерживания производных тетрагидрохинолина существенно изменяются в зависимости от природы сорбента. Так, сорбция на ОДС характеризуется конкурентными дисперсионными взаимодействиями с поверхностью сорбента и специфическими взаимодействиями с компонентами подвижной фазы. Сорбция на пористых углеродных адсорбентах, как известно, также обусловлена преимущественно дисперсионными взаимодействиями, однако в литературе указывается на возможность реализации так называемого эффекта «полярного удерживания», заключающегося в способности молекул сорбатов вступать в специфические взаимодействия с делокализованной электронной плотностью углеродной поверхности [1]. При

использования в качестве сорбента сверхсшитого полистирола при наличии в молекулах исследуемых веществ кратных связей, вакантных орбиталей и неподделенных электронных пар в системе ярко проявляются π - π -, π - d и π - n взаимодействия [2]. Максимальным оказывается удерживание исследованных соединений на ССПС, вероятно, именно за счет проявления π -взаимодействий. Неплоское строение молекул уменьшает их удерживание на поверхности ПГУ. В целом характеристики удерживания исследованных веществ сравнительно невелики в результате преимущественного взаимодействия с компонентами подвижной фазы за счет образования водородных связей. При этом наименьшим удерживанием обладают соединения с карбоксильной, гидразидной и метокси- группами, максимальное удерживание характерно для фенилпроизводных тетрагидрохинолина.

Выводы: в ходе работы были получены характеристики удерживания впервые синтезированных производных 1,2,3,4-тетрагидрохинолина. Проанализировано влияние природы заместителей и их положения в молекулах сорбатов, состава элюента, а также природы неподвижной фазы на удерживание данных соединений. Установлена роль различных типов межмолекулярных взаимодействий при различных условиях хроматографирования. Полученные экспериментально характеристики удерживания сопоставлены с физико-химическими свойствами исследуемых веществ, рассчитанными квантово-химическими методами.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания по гранту №3.3209.2011.

Список литературы

1. Polyakova Y.L. Retention of Some Five-Membered Heterocyclic Compounds on a Porous Graphitized Carbon, Hypercarb / Y. L. Polyakova, K. H. Row // Chromatographia. 2007. Vol. 65. P. 59–63.
2. Карцова Л.А. Использование сверхсшитого полистирола как сорбента для твердофазной экстракции при анализе лекарств в биологических объектах методом высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ) / Л.А. Карцова, Е.А. Бессонова, Е.В. Обедкова, В.А. Даванков // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10, №1. С. 5–14.

References

1. Polyakova Y.L. Retention of Some Five-Membered Heterocyclic Compounds on a Porous Graphitized Carbon, Hypercarb / Y. L. Polyakova, K. H. Row // Chromatographia. 2007. Vol. 65. P. 59–63.
2. Kartsova L.A. Ispolzovanie sverkhshhitogo polistirola kak sorbenta dlya tverdogfaznoy ekstraktsii pri analize lekarstv v biologicheskikh obektakh metodom vysokoeffektivnoy tonkosloynoy khromatografii (VETSKh) / L.A. Kartsova, E.A. Bessonova, E.V. Obedkova, V.A. Davankov // Sorbtionnye I khromatograficheskie protsessy. 2010. T. 10, No 1. S. 5–14.

УДК 535.37:539.19

СТРУКТУРА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИПИРРИНАТОВ p- И d-ЭЛЕМЕНТОВ В ОПТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ

Кузнецова Римма Тимофеевна, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru

Аксенова Юлия Викторовна, аспирант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: aksenova.iuliia@gmail.com

Майер Георгий Владимирович, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры оптики и спектроскопии, физического факультета Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36.

Антина Елена Владимировна, д-р хим. наук, вед. науч. сотр., Институт химии растворов РАН, 153000, Россия, Иваново, Академический пр. 1, E-mail: eva@isc-ras.ru

Березин Михаил Борисович, д-р хим. наук, гл. науч. сотр., Институт химии растворов РАН, 153000, Россия, Иваново, Академический пр. 1, E-mail: berezin58@rambler.ru

Павич Татьяна Александровна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт Физики им.Б.И.Степанова НАНБ, 270000, Беларусь, Минск, пр. Ф. Скарины, 72, E-mail: pavich@imaph.bas-net.by

Арабей Сергей Михайлович, д-р физ.-мат. наук, зав. кафедрой физики, Белорусский государственный аграрно-технический университет, Беларусь, Минск

Соловьев Константин Николаевич, чл.-корр. НАНБ, гл. науч. сотр., Институт Физики им.Б.И.Степанова НАНБ, 270000, Беларусь, пр. Ф. Скарины, 72, E-mail: solovyov@imaph.bas-net.by

Установление связи строения сложных молекулярных систем с их физико-химическими свойствами является одной из фундаментальных проблем современного естествознания, изучение которой необходимо для целенаправленного синтеза новых структур с заранее выбранными свойствами. Интенсивное изучение оптических характеристик координационных комплексов различных производных дипирролилметенов с бором(III) и цинком(II), наблюдаемое в современных научных публикациях, свидетельствует о высокой актуальности исследования таких соединений. Изучение взаимосвязи «структура–свойства» в зависимости от типа и фазового состояния растворителя, а также от параметров воздействующих электромагнитных полей для дальнейшего целенаправленного выбора необходимых структур и растворителей под конкретную практическую задачу является целью данной работы. Изучено 17 новых комплексов производных дипирролилметенов с бором(III) и цинком(II) спектроскопическими методами: спектры поглощения, флуоресценции, фосфоресценции, генерации эффективность и времена жизни этих процессов для жидких и замороженных растворов и твердотельных окрашенных образцов, а также фотостабильность и нелинейно-оптические свойства полученных материалов под мощным лазерным возбуждением (2^{ая} гармоника NdYAG-лазера – 532 нм, 20-9 возбуждени 0МВт/см²). Это позволило выбрать из них конкретные соединения для лазерно-активных сред перестраиваемых лазеров, нелинейно-оптических сред для ослабления мощного импульсного излучения, а также твердотельных сред для сенсорики кислорода в газовой смеси.

Ключевые слова: дипирринаты цинка и бора, фотоника, лазерные характеристики, квантовые выходы флуоресценции, фосфоресценции, фотостабильности.

THE STRUCTURE, PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES AND PROSPECTS OF DIPYRRINATES WITH p-AND d-ELEMENTS USING FOR OPTICAL DEVICES

Rimma T. Kuznetsova, D.Sc., Professor of Department of Physical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru

Yuliya V. Aksenova, postgraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: aksenova.iuliia@gmail.com

Georgij V. Mayer, D.Sc., Professor, National Research Tomsk State University, Optics and Spectroscopy Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia

Elena V. Antina, D.Sc., Professor of Institute Solutions Chemistry RAS, Leading Researcher, 1, Academichesky Avenue, Ivanovo, 153000, Russia, E-mail: eva@isc-ras.ru

Mihail B. Berezin, D.Sc., Professor of Institute Solutions Chemistry RAS, Head Researcher, 1, Academichesky Avenue, Ivanovo, 153000, Russia, E-mail: berezin58@rambler.ru

Tatyana A. Pavich, Ph.D., Senior Researcher, Physics Insitute of National Academia of Science of Belarussia, 72, F. Skarina Avenue, Minsk, 270000, Belarussia, E-mail: pavich@imaph.bas-net.by

Sergej M.Arabei, Professor, Head of Physics Department, Belarussian State Agriculture-Technical University.

Konstantin N. Solovyov, Academic of National Belarussian Academia of Science, Head Scientist, 72, F. Skarina Avenue, Minsk, 270000, Belarussia, E-mail: solovyov@imaph.bas-net.by

Determination of the complex molecules structures correlations with its physical-chemical properties is the basic problem of modern science. The study of this problem is necessary for purposeful synthesis of new structures with selected properties. The high relevance of Boron and Zinc dipyrinates derivatives research confirms much publications about dipyrrolimethenates in the modern literature. The purpose of these researches is the study of icorrelation dependence on tipe and phases state of solution? And perameters of excitation for selection essential structure for practical task. 17 new complexes was investigated by spectroscopic methods: absorption , fluorescence phosphorescence, lasing spectra, efficiency and life time these processes in liquid and frozen solutions and solid matrices, photostability and nonlinear-optical properties was investigated also. This approach allows select specific compounds for laser active media, nonlinear optical media for attenuation of power pulse radiation and solid media for optical sensors.

Key words: dipyrinates of Zinc and Boron photonics, lasing characteristics, quantum yields of fluorescence, phosphorescence, photostability.

На рис.1 приведены структурные формулы и обозначения ряда изученных комплексов бора с дипирринами (BODIPY)и цинка с двумя дипирринами (Zn-dpm₂).

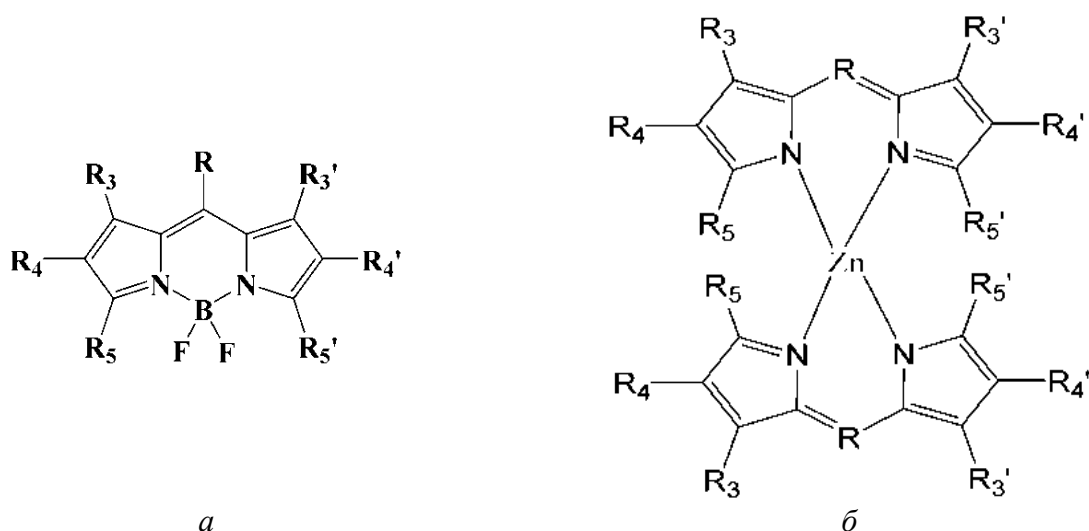


Рис.1. Структурные формулы и обозначения изученных соединений:

№1 а- $R_3=R_5=R_3'=R_5'=\text{CH}_3$; $R_4=R_4'+\text{C}_2\text{H}_5$; №2а: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=\text{CH}_3$; $R_4=R_4'=\text{C}_2\text{H}_5$, $R=\text{Ph}$; №3а: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=\text{CH}_3$; №4а: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=\text{CH}_3$, $R_4=R_4'=\text{CH}_2-\text{Ph}$; №5а: $R_4=R_5=R_4'=R_5'=\text{C}_4\text{H}_8$; №6а: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=\text{CH}_3$, $R_4=R_4'=\text{C}_7\text{H}_{15}$; №7а: $R_3=R_3'=\text{C}_5\text{H}_{11}$, $R_4=R_4'=\text{CH}_3$, $R_5=R_5'=\text{Br}$; №8а: $R_3'=R_5'=\text{CH}_3$, $R_4=R_4'=\text{CH}_3$, $R_5=R_5'=\text{Br}$; №9а: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=\text{CH}_3$; $R_4=\text{C}_2\text{H}_5$, $R_4'=\text{I}$; №10а: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=\text{CH}_3$; $R_4=R_4'=\text{I}$; №11а: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=\text{Ph}$; №12: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=\text{Ph}$, $\text{CR}=\text{N}$,
1 б: №13 б: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=\text{CH}_3$, №14 б: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=\text{Ph}$, №15 б: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=\text{Ph}$, $\text{CR}=\text{N}$, №16 б: $R_3=R_3'=\text{C}_5\text{H}_{11}$, $R_4=R_4'=\text{CH}_3$, $R_5=R_5'=\text{Br}$, №17 б: $R_3=R_5=R_3'=R_5'=\text{CH}_3$, $R_4=R_4'=\text{Br}$.

Соединения синтезированы в ИГХТУ, г Иваново. Твердотельные образцы на основе силикатных ТЭОС-полимеров, модифицированных добавлением мицеллообразователя Pluronic127, окрашенные рядом изученных BODIPY-комплексов, синтезированы в Институте Физики НАНБ, Беларусь. Установлено, что алкилпроизводные дипирринов бора (III) (№1–№6) эффективно флуоресцируют в видимой и ближней ИК-области спектра (квантовые выходы флуоресценции > 0.6) с малым стоксовым сдвигом, и генерируют вынужденное излучение на длинноволновом краю полосы флуоресценции с высоким КПД (до 88 %), как в растворах, так и в твердотельных матрицах с достаточным ресурсом работы (до 3700 Дж/см^3 при плотности мощности возбуждения 3 МВ/см^2). Эти соединения рекомендуется использовать в качестве жидких и твердотельных активных сред перестраиваемых лазеров для видимой области спектра.

В галогензамещенных BODIPY (№7–№10) эффективность флуоресценции уменьшается и появляется фосфоресценция из-за увеличения интеркомбинационной конверсии по механизму «тяжелого» атома.

Введение фенильных заместителей вместо метильных в дипирриновый остов (№11) смещает спектры в длинноволновую область ($\lambda_{\text{фл}}=600\text{нм}$), практически не изменяя эффективности флуоресценции при длинноволновом возбуждении, КПД генерации уменьшается до 8 % из-за роста наведенного поглощения в области флуоресценции.

Введение атома азота в мезо-положение дипирринового фрагмента BODIPY вместо метиновой $-\text{CH}=\text{}$ группы (№12) вызывает дополнительный длинноволновый сдвиг спектральных характеристик ($\lambda_{\text{погл}}=643\text{нм}$, $\lambda_{\text{фл}}=675\text{нм}$), уменьшение эффективности флуоресценции (квантовый выход = 0,2) и появления фосфоресценции из-за участия п-состояния в дезактивации энергии возбуждения, вызывающего рост интерконверсии.

Комплексообразование двух дипирролилметенов с цинком (№13–№17) существенно уменьшает выход флуоресценции по сравнению с BODIPY соответствующей структуры и приводит к появлению фосфоресценции.

Введение в комплексы тетрафенилдипирринов с цинком (II) тяжелых атомов Br (№16–№17) еще больше увеличивает выход интерконверсии и фосфоресценции.

Известно, что люминофоры в триплетном состоянии взаимодействуют с молекулярным кислородом, основное состояние которого – триплетное, приводя к тушению люминофора и образованию синглетного кислорода [2]. Приведенные результаты указывают на возможность получения фосфоресценции ряда галогенированных комплексов в твердотельных образцах в обескислороженных средах и ее тушение в атмосфере кислорода, что может быть использовано для сенсорики кислорода.

На рис. 2 приведены результаты, подтверждающие вывод о возможности применения галогенпроизводных комплексов в качестве сенсорных сред.

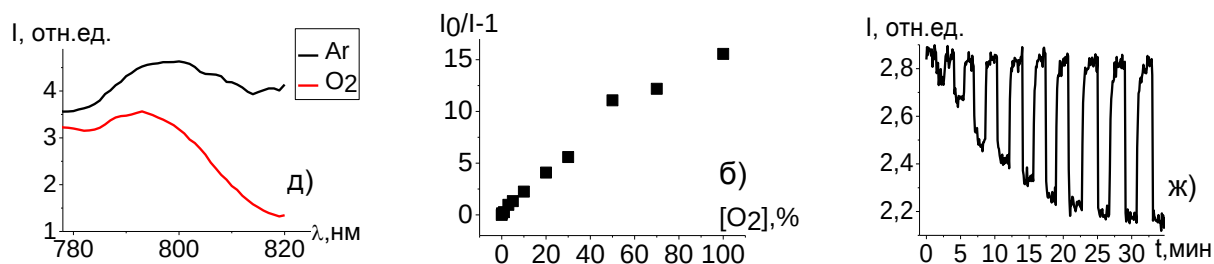


Рис.2. Спектры фосфоресценции моноидоBODIPY (№9) – а, Кривые Штерна-Фольмера (б). Отклик матрицы, окрашенной соединением №9, на содержание кислорода разной концентрации – в).

Литература

1. Valiev R.V. The computational and experimental investigation of Photophysical and spectroscopic properties of BF₂ dipyrromethene complexes / R.V.Valiev, A.N.Sinelnikov, Yu.V.Aksenova, R.T.Kuznetsova, M/B.Berezin, A.S.Semeikin, V.N.Cherepanov. // Spectrochim.Acta A. – 2014. – Vol. 117. – P. 323–329.
2. Kamcaew A. BODIPY dyes in photodynamic therapy / A.Kamcaew, S.N.Lim, N.B.Lee, L.V.Kiew, L.Y.Chang, K.Burgess. // Chem.Soc.Rev. – 2013. – Vol. 42. – P. 77–88.

УДК 546.05'62'43

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ МОНОАЛЮМИНАТА БАРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-ВОЗДЕЙСТВИЯ

Кузнецова Екатерина Евгеньевна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: katerina94_nsk@mail.ru

Мишенина Людмила Николаевна, канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: lnm@chem.tsu.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью усовершенствовать способ получения моноалюмината бария в связи с расширением областей его применения [1–3]

Цель работы: заключалась в получении моноалюмината бария золь-гель методом при помощи СВЧ-излучения и исследовании процесса формирования однофазного продукта.

Методы исследования: термический анализ, прибор для термического анализа NETZSCH STA 449C: интервал температур 25...1000 °C, атмосфера воздух; рентгенофазовый анализ, дифрактометр Rigaku MiniFlex 600, диапазон углов 2θ 3...80°, скорость съемки 2°/мин, идентификация продуктов синтеза проведена с использованием международного банка стандартов JSPDS; растровая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ, растровый электронный микроскоп Hitachi TM-3000 (электронная пушка: $5 \cdot 10^{-2}$ Па; камера для образца: 30–50 Па), приставка для энергодисперсионного микроанализа Quantax-70; ИК-спектроскопия, спектрометр NICOLET 6700.

Результаты: исследованы процессы синтеза моноалюмината бария, полученного золь-гель технологией. Предложена схема синтеза однофазного гексагонального алюмината бария с использованием СВЧ-воздействия.

Ключевые слова: моноалюминат бария, СВЧ-воздействие, золь-гель технология.

SOL-GEL SYNTHESIS OF MONOALUMINATE BARIUM USING MICROWAVE IRRADIATION

Ekaterina E. Kuznetsova, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: katerina94_nsk@mail.ru

Lyudmila N. Mishenina, Ph.D., Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: lnm@chem.tsu.ru

Relevance of the work is connected with the need to improve the process for the preparation of barium metaaluminata. Objective: monoaluminate was to obtain barium sol-gel method using microwave radiation and the study of the formation of single-phase product.

The methods used in the study: thermal analysis, thermal analysis instrument for NETZSCH STA 449C: temperature range 25 ... 1000 °C, the atmosphere of the air; X-ray analysis, diffractometer Rigaku MiniFlex 600, (Cu K α radiation λ = 1.5406 Å) at room temperature with the range of angles 2θ from 3 to 80) at the scanning speed of 2°/min, the identification of products of synthesis is carried out using international bank standards JSPDS; scanning electron microscopy (SEM), Hitachi TM 3000 equipment at accelerating voltage of 15 kV while removing the charge from the sample (electron gun $5 \cdot 10^{-2}$ Pa, specimen chamber: 30–50 Pa), X-ray microanalysis using Quantax 70 instrument, IR spectroscopy spectrometer NICOLET 6700.

The results: the processes of synthesis monoaluminate barium prepared by sol-gel technology were investigated. The scheme for the synthesis of single-phase hexagonal barium aluminate using microwave irradiation was suggested.

Key words: barium monoaluminate, microwave irradiation, sol-gel technology

Изготовление экономичных люминесцентных ламп, использование люминесценции в анализе химических веществ и применение явления люминесценции, лежащее в основе научно-технического направления квантовой электроники, находящее своё применение в усилителях света и генераторах стимулированного излучения – это только часть областей применения люминесцентных веществ, полученных на основе алюминатов различных щелочноземельных металлов.

Цель данной работы заключалась в получении моноалюмината бария золь-гель методом при помощи СВЧ-излучения и исследовании процесса формирования однофазного продукта.

Для синтеза моноалюмината бария, в качестве источников бария и алюминия использовали карбонат бария и свежееосажденный гидроксид алюминия; в качестве хелатообразующего и полимеризующего агента – лимонную кислоту [4]. Мольное соотношение исходных реагентов $Me^{2+} : Al^{3+} : H_4Cit = 1 : 2 : 6$. Карбонат бария и гидроксид алюминия полностью растворяли в лимонной кислоте, полученный раствор перемешивали в течение 1,5 ч. для завершения процесса гелеобразования. Для высушивания геля использовали микроволновое воздействие мощностью 90, 360, 600 Вт. С целью формирования кристаллического алюмината, синтезированный прекурсор отжигали в муфельной печи при температуре до 1200 °С.

Для определения динамики фазовых превращений исходный раствор высушили при использовании СВЧ излучения мощностью 360 Вт и подвергли термической обработке в интервале температур 100–1200 °С. Анализ ТГ и ДСК кривых (рис.1) показал основные стадии формирования алюмината бария. По результатам термического анализа можно предположить, что при температуре до 200 °С происходит удаление растворителя и легколетучих компонентов. Затем в интервале температур 350–500 °С происходит сгорание органических веществ, которые дают большой экзотермический эффект протекающих процессов. При температуре около 800 °С происходит формирование алюмината бария, о чем свидетельствует эндотермический эффект на кривой ДСК.

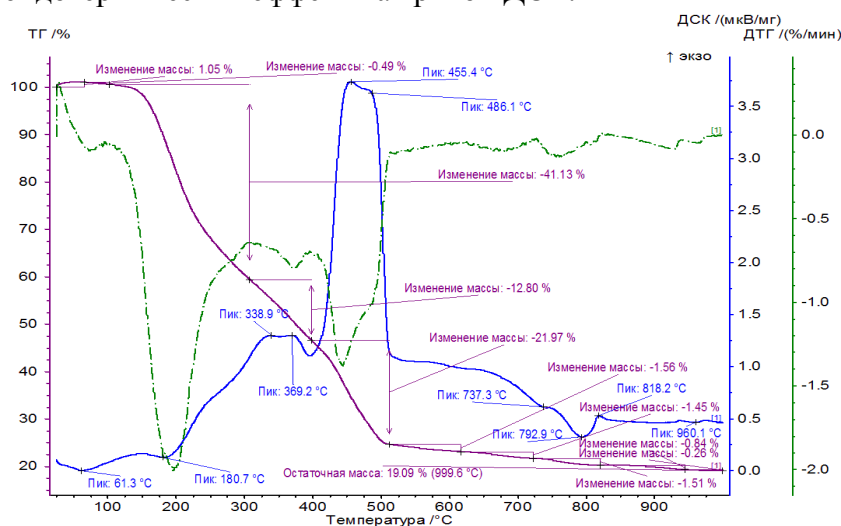


Рис.1. Термограмма прекурсора, полученного из гидроксида алюминия, карбоната бария и лимонной кислоты

Для выявления динамики фазовых и структурных превращений были синтезированы образцы при 250; 350; 650; 700; 800; 900; 1000; 1100; 1200 °С, температуры взяты на основании данных термического анализа. Полученные образцы были проанализированы методами ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализов. Для расшифровки ИК-спектров использованы литературные данные [5, 6].

В образцах, полученных при температуре 250 °С и 350 °С, выявлены полосы, которые относятся к колебаниям групп $-C=O$, $-C-C-$, $-COOH$. При температуре 800 °С появляются полосы, относящиеся к колебаниям связи $M-O$, причем полосы, относящиеся к алюминий кислородным тетраэдрам наблюдаются уже при 250 °С. При увеличении температуры все процессы завершаются и остаются только полосы поглощения алюмината бария (табл.).

Рентгенофазовый анализ показал, что формирование структуры моноалюмината происходит при температуре 800 °С с небольшой примесью карбоната бария, который исчезает при дальнейшем увеличении температуры до 1000 °С.

Отнесение полос ИК-спектров

Отнесение полос	Температура, °C								
	250	350	650	700	800	900	1000	1100	1200
$\nu(\text{OH})$	3444								
$\nu(\text{COO}^-)$	1605	1578							
$\nu(\text{CO}_3^{2-}), \nu(\text{H}_2\text{O})$	1400	1398	1419	1425	1447				
CO_3^{2-} в BaCO_3	860	860	844	884	851	872	872		
$[\text{AlO}_4]$	691	683	696	700	654	644	650	649	647
$\sigma_s(-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-)$					454	443	437	438	436

Формирование алюмината бария представляет собой многостадийный процесс, включающий растворение исходных реагентов, образование золя, разложение прекурсора, формирование алюмината бария. Микрорентгеноспектральный анализ показал равномерное распределение всех элементов по поверхности полученного образца. Количественное содержание элементов соответствует составу моноалюмината бария.

Список литературы

1. Thermodynamic investigation on the Al_2O_3 – BaO binary system / X. Ye, W. Zhuang, C. Deng, W. Yuan, Z. Qiao // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2006. Vol. 30. P. 349–353.
2. Effect of barium to aluminium ratio on phases leading to barium aluminates / M. Mohapatra, D.M. Pattanaik, S. Anand, R.P. Das // Ceramics International. 2007. Vol. 33. P. 531–535.
3. Larsson A.-K. et al. On the microstructure and symmetry of apparently hexagonal BaAl_2O_4 // Journal of Solid State Chemistry. 2008. – Vol. 181. P. 1816–1823.
4. Влияние лимонной кислоты и этиленгликоля на формирование алюмината кальция золь-гель методом / Л.А. Селюнина, Л.Н. Мишенина, Ю.Г. Слизов, В.В. Козик // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 4. С. 517–522.
5. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971. 264 с.
6. Meher T., Basu A.K., Ghatak S. Physicochemical characteristics of alumina gel in hydroxyhydrogel and normal form // Ceramics International. 2005. Vol. 31. P. 831–838.

References

1. Thermodynamic investigation on the Al_2O_3 – BaO binary system / X. Ye, W. Zhuang, C. Deng, W. Yuan, Z. Qiao // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2006. Vol. 30. P. 349–353.
2. Effect of barium to aluminium ratio on phases leading to barium aluminates / M. Mohapatra, D.M. Pattanaik, S. Anand, R.P. Das // Ceramics International. 2007. Vol. 33. P. 531–535.
3. Larsson A.-K. et al. On the microstructure and symmetry of apparently hexagonal BaAl_2O_4 // Journal of Solid State Chemistry. 2008. – Vol. 181. P. 1816–1823.
4. Vliyanie limonnoj kisloty i `etilenglikolya na formirovanie alyuminata kal'ciya zol'-gel' metodom / L.A. Selyunina, L.N. Mishenina, Yu.G. Slizhov, V.V. Kozik // Zhurnal neorganicheskoy himii. 2013. T. 58, No 4. S. 517–522.
5. Kazicyna L.A., Kupletskaya N.B. Primenenie UF, IK- i YaMR-spektroskopii v organicheskoy himii. M.: Vysshaya shkola, 1971. 264 s.
6. Meher T., Basu A.K., Ghatak S. Physicochemical characteristics of alumina gel in hydroxyhydrogel and normal form // Ceramics International. 2005. Vol. 31. P. 831–838.

УДК 541.45/.459 542.06

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ SnO, ПОЛУЧЕННОГО МИКРОВОЛНОВЫМ СИНТЕЗОМ ИЗ АММИАЧНОЙ И КАРБОНАТНОЙ СУСПЕНЗИЙ Sn₆O₄(OH)₄

Кузнецова Светлана Анатольевна, канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: onm@xf.tsu.ru

Пичугина Алина Александровна, аспирант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: alina.com9@mail.ru

Актуальность настоящего исследования обусловлена необходимостью создания новых материалов на основе SnO и разработки эффективных способов его получения.

Цель работы заключалась в сравнительном анализе свойств и морфологии поверхности образцов SnO, полученных из аммиачной и карбонатной суспензий гидроксоформы олова(II) под воздействием микроволн.

Результаты исследования основаны на следующих методах: рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, pH-метрия, ИК-спектроскопия, метод БЭТ.

В работе установлено, что рост кристалла SnO и его свойства зависят от скорости осаждения Sn(II) в растворе. Показано, что при использовании «гомогенного» осадителя Na₂CO₃, увеличивается размер агломератов SnO и уменьшается площадь удельной поверхности, что приводит к снижению его сорбционных свойств.

Ключевые слова: микроволновый синтез оксидов, свойства оксида олова(II), гомогенный гидролиз.

SURFACE PROPERTIES SnO, OBTAINED MICROWAVE SYNTHESIS FROM AMMONIA AND CARBONATE SUSPENSIONS Sn₆O₄(OH)₄

Svetlana A. Kuznetsova, Ph.D., Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: onm@xf.tsu.ru

Alina A. Pichugina, postgraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: alina.com9@mail.ru

Relevance of this study is due to the need to create new materials based on SnO and develop effective ways to obtain it. The main aim of the work was to compare the properties of samples and surface morphology SnO, derived from ammonium carbonate and suspensions oxyhydroxide tin (II) under the influence of microwaves.

Results are based on the following techniques: X-ray diffraction, scanning electron microscopy, pH meters, IR spectroscopy, BET method.

The paper found that SnO crystal growth and properties depend on the rate of deposition Sn(II) in solution. It is shown that when using a "homogeneous" precipitant Na₂CO₃, SnO agglomerate size increases and the specific surface area decreases, leading to a decrease in its sorption properties.

Key words: microwave synthesis oxides, properties of tin oxide(II), a homogeneous hydrolysis

В настоящее время разработке эффективных способов получения SnO и изучению его свойств уделяют огромное внимание, так как, являясь широкозонным полупроводником, он может быть использован в качестве электродов в литий-ионных аккумуляторах [1], солнечных батарей [2] и фотокатализаторов [3]. Рабочие характеристики материалов на основе SnO зависят от формы, размера кристаллитов и распределения частиц по поверхности [4]. Каждая из областей применения SnO определяется также набором поверхностных свойств оксида: количеством координационно-ненасыщенных центров, дефектностью, формой и размером пор, площадью удельной поверхности и т.д. Известно, что эти свойства зависят от вида обработки SnO (термической, микроволновой, ультразвуковой). В последнее время появились работы, в которых исследуется влияние состава предшественника получаемого оксида. В связи с этим цель настоящей работы заключалась в сравнительном

анализе свойств и морфологии поверхности образцов SnO, полученных из аммиачной и карбонатной суспензий гидроксоформы олова(II) под воздействием микроволн.

Гидроксоформу олова(II) получали путем растворения металлического олова в концентрированной соляной кислоте с последующим осаждением Sn(II) в виде $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ раствором NH_4OH или Na_2CO_3 . Выбор осадителей основан на их различной скорости осаждения гидроксидов. Карбонат натрия характеризуется более низкой скоростью осаждения гидроксоформы олова(II) по сравнению с аммиаком, так как является гомогенным осадителем, вследствие того, что OH-группы образуются в результате гидролиза.

Полученные из различных осадителей суспензии $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ подвергали обработке в микроволновой печи (2450 МГц) с мощностью излучения 539 Вт в течение 15 минут. По результатам рентгенофазового анализа, проведенного на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 с использованием CuK_α -излучения, микроволновая обработка суспензий приводит к формированию однофазного продукта идентифицированного как SnO тетрагональной сингонии ($P4/nmm$). Однако параметры решеток и размер области когерентного рассеяния (ОКР) этих оксидов отличаются. Так у SnO, синтезированного с аммиачной предысторией, параметры решетки составляют $a = b = 3,8035$ нм; $c = 4,8360$ нм с размерами 49,3 нм по направлению роста граней кристалла [002], а у SnO, синтезированного с карбонатной предысторией, параметры решетки составляют $a = b = 3,8125$ нм; $c = 4,8396$ нм и ОКР 40,5 нм по направлению [002].

Как видно из рис. 1, природа осадителя оказывает влияние и на морфологию поверхности. Использование в качестве осадителя NH_4OH приводит к формированию частиц SnO в виде осколков неправильной формы размером 3–15 мкм (рис. 1, а), которые характеризуются площадью удельной поверхности $3,0 \text{ м}^2/\text{г}$. В случае с «гомогенным» осадителем Na_2CO_3 агломераты SnO с площадью удельной поверхности $0,4 \text{ м}^2/\text{г}$ имеют больший размер (до 50 мкм) и формируют между собой структуры в форме «цветка», где размер каждой пластины достигает 30–50 мкм (рис. 1, б).

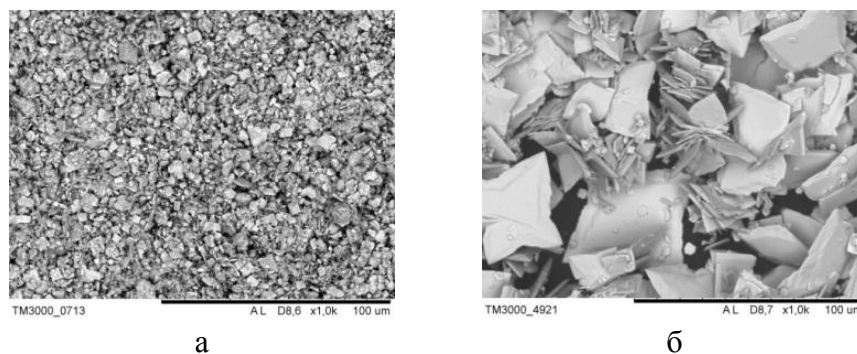


Рис. 1. Микрофотографии образцов, полученных с осадителями: а – NH_4OH ; б – Na_2CO_3

Анализ кислотно-основных свойств поверхности (метод pH-метрии, pH метр «Мультитест») и ИК спектров (спектрофотометр Nikolet 6700 с приставкой НПВО в диапазоне частот $500\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$) образцов SnO, выдержанных на воздухе, показали, что оба образца являются твердыми кислотами Льюиса. Из рис. 2 следует, что на поверхности двух образцов присутствуют адсорбированные молекулы кислорода (область колебаний $1650\text{--}1620 \text{ см}^{-1}$) и воды (полосы поглощения в области колебаний $3450\text{--}2355 \text{ см}^{-1}$) из воздуха. В ИК спектре образца SnO (рис.2, а), полученного осаждением гидроксоформы олова(II) раствором NH_4OH , характеризующегося большей площадью удельной поверхности, наблюдается дополнительная полоса поглощения при $1407,4 \text{ см}^{-1}$, соответствующая деформационным колебаниям гидроксильных групп воды.

Следовательно, на поверхности образца SnO с большей площадью удельной поверхности присутствует и большее количество координационно-насыщенных центров Sn^{n+} , обладающих свойствами донора, способных к адсорбции веществ.

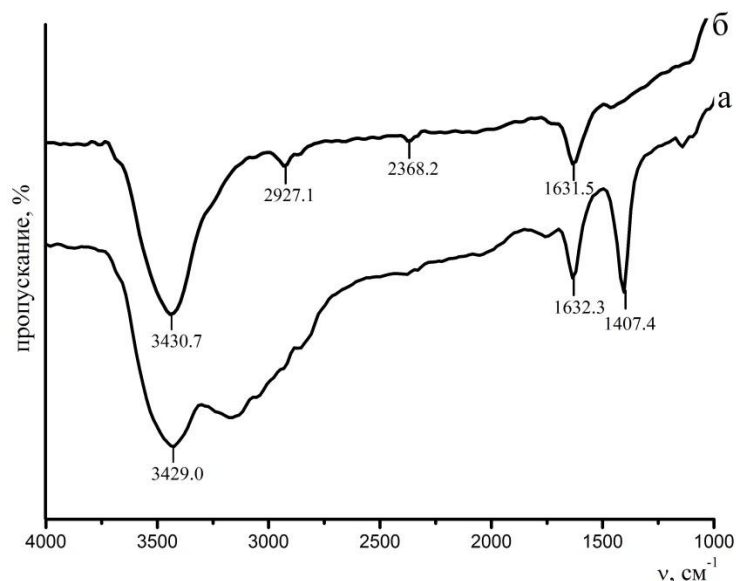


Рис. 2. ИК-спектры порошков SnO, полученных в микроволновых условиях с осадителями:
а – NH_4OH ; б – Na_2CO_3

Таким образом, в работе установлено, что рост кристалла SnO и его свойства зависят от скорости осаждения Sn(II) в растворе. Показано, что при использовании «гомогенного» осадителя Na_2CO_3 , увеличивается размер агломератов SnO и уменьшается площадь удельной поверхности, что приводит к снижению его сорбционных свойств.

Работа выполнена в рамках государственного задания (№_{госрегистрации} 114051370021) Минобрнауки РФ по проекту № 1432.

Список литературы

1. Idota Y. Tin-Based Amorphous Oxide: A High-Capacity Lithium-Ion-Storage Material / Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka // *Science*. 1997. Vol. 276. P.1395–1397.
2. Zhijie Wang. Organic/inorganic hybrid solar cells based on SnS/SnO nanocrystals and MDMO-PPV / Zhijie Wang, Shengehun Qu, Xiangbo Zeng, Junpeng Liu, Furui Jan, Yu Bi, Zhanguo Wang // *Acta Materialia*. 2010. Vol. 58. P. 4950–4955.
3. Kuznetsova S.A. Microwave Synthesis of a Photocatalytically Active SnO–Based Material / S.A. Kuznetsova, A.A. Pichugina, V.V. Kozik // *Inorganic Materials*. 2014. Vol. 50. P. 387–391.
4. Guang Sun. Hydrothermal synthesis of honeycomb-like SnO hierarchical microstructures assembled with nanosheets / Guang Sun, Naiteng Wu, Yanwei Li, Jianliang Cao, Fengxiao Qi, Hari Bala, Zhanying Zhang // *Materials Letters*. 2013. Vol. 98. P. 234–237.

References

1. Idota Y. Tin-Based Amorphous Oxide: A High-Capacity Lithium-Ion-Storage Material / Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka // *Science*. 1997. Vol. 276. P.1395–1397.
2. Zhijie Wang. Organic/inorganic hybrid solar cells based on SnS/SnO nanocrystals and MDMO-PPV / Zhijie Wang, Shengehun Qu, Xiangbo Zeng, Junpeng Liu, Furui Jan, Yu Bi, Zhanguo Wang // *Acta Materialia*. 2010. Vol. 58. P.4950–4955.
3. Kuznetsova S.A. Microwave Synthesis of a Photocatalytically Active SnO–Based Material / S.A. Kuznetsova, A.A. Pichugina, V.V. Kozik // *Inorganic Materials*. 2014. Vol. 50. P. 3870391.
4. Guang Sun. Hydrothermal synthesis of honeycomb-like SnO hierarchical microstructures assembled with nanosheets / Guang Sun, Naiteng Wu, Yanwei Li, Jianliang Cao, Fengxiao Qi, Hari Bala, Zhanying Zhang // *Materials Letters*. 2013. Vol. 98. P. 234–237.

УДК 547.622:542.943

СИНТЕЗ МНОГОЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Лебедева Нина Валентиновна, канд. хим. наук, доцент кафедры общей и физической химии, Ярославский государственный технический университет, химико-технологический факультет, 443547, Россия, г. Ярославль, Московский пр., 88, E-mail: lebedevanv@ystu.ru

Кошель Георгий Николаевич, д-р хим. наук, профессор кафедры общей и физической химии, Ярославский государственный технический университет, химико-технологический факультет, 441369, Россия, г. Ярославль, Московский пр., 88; E-mail: koshelgn@ystu.ru

Постнова Марина Викторовна, канд. хим. наук, доцент кафедры общей и физической химии, Ярославский государственный технический университет, химико-технологический факультет, 443547, Россия, г. Ярославль, Московский пр., 88, E-mail: postnovamv@ystu.ru

Актуальность работы обусловлена неэффективностью известных способов получения функциональных производных бифенила и терфенила, что сдерживает выпуск материалов, обладающих комплексом ценных свойств.

Цель работы: заключалась в разработке и создании научных основ химии и технологии получения разнообразных функциональных производных бензола бифенила и терфенила.

Методы исследования: хроматография, ИК-, ЯМР- и УФ-спектроскопия.

Результаты: разработаны научные и прикладные аспекты синтеза функциональных производных бифенила и терфенила, проведены систематические исследования всех процессов, найдены условия осуществления реакции, обеспечивающие полную конверсию исходного вещества и высокий выход целевого продукта, выделены и идентифицированы промежуточные и побочные продукты реакций, разработаны методы выделения и очистки целевых продуктов.

Ключевые слова: производные бифенила, терфенила, термостойкие полимеры, жидкокристаллические материалы, циклоалкилирование, ароматизация, окисление.

SYNTHESIS MULTINUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS AND THEIR DERIVATIVES BASED ON PETROCHEMICAL RAW MATERIALS

Nina V. Lebedeva, Ph.D., Associate Professor of Department of General and Inorganic Chemistry, Yaroslavl State Technical University, Chemical Engineering Department, 88, Moskovsky Avenue, Yaroslavl, 443547, Russia, E-mail: lebedevanv@ystu.ru

George N. Koshel, D.Sc., Professor of Department of General and Inorganic Chemistry, Yaroslavl State Technical University, Chemical Engineering Department, 88, Moskovsky Avenue, Yaroslavl, 443547, Russia, E-mail: koshelgn@ystu.ru

Marina V. Postnova, Ph.D., Associate Professor of Department of General and Inorganic Chemistry, Yaroslavl State Technical University, Chemical Engineering Department, 88, Moskovsky Avenue, Yaroslavl, 443547, Russia, E-mail: postnovamv@ystu.ru

Relevance of the study: Well known of method of synthesis of functional biphenyl and terphenyl derivatives are ineffective/ The main aim of the study: Development and creation effective methods of synthesis of functional biphenyl and terphenyl derivatives.

The methods used in the study: (list the main methods): chromatography, IR-, MRI- and UV-spectroscopy.

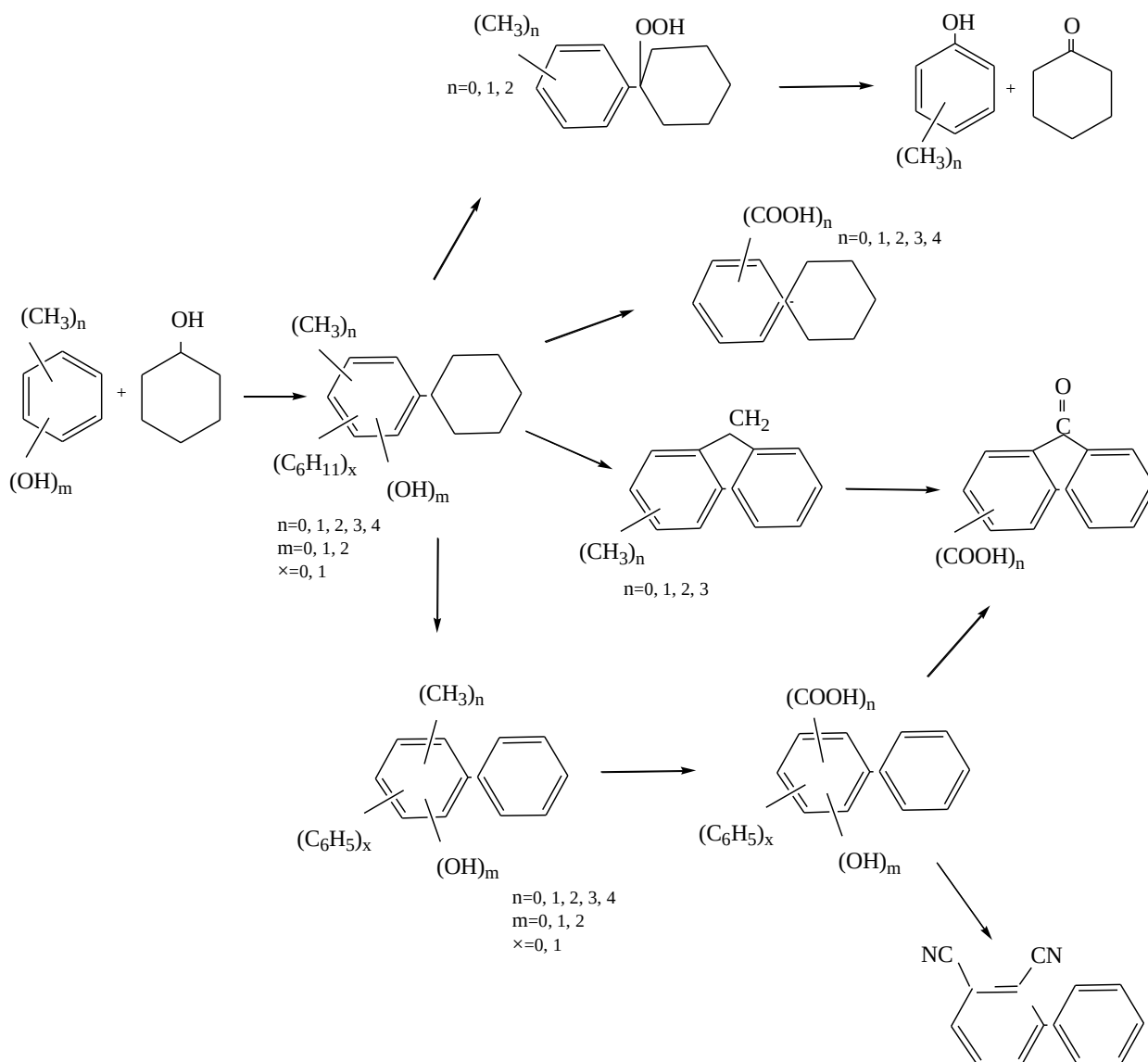
The results: effective methods of synthesis functional biphenyl and terphenyl derivatives are created systematical researches of all processes are done. Circumstances that provide complete conversion of the starting materials and high percent of the desired product are found. Final, intermediate and by-products are allocated and identified. Methods of refinement and allocation are developed.

Key words: derivatives of biphenyl and terphenyl, heat-resistant polymers, liquid crystal materials, cycloalkylation, aromatization, oxidation.

Разработаны научные и прикладные аспекты приемлемых для промышленного производства процессов получения бифенила, терфенила и их алкил-, гидроксид-, карбокси-, нитро- и аминопроизводных. Данные соединения находят широкое применение в качестве теплоносителей в атомных энергетических установках [1], мономеров для получения

термостойких полимеров, жидкокристаллических материалов [2], красителей, лекарственных и биологически активных веществ [3]. Известные в настоящее время методы получения базируются на использовании дефицитного и труднодоступного сырья, многостадийны, сопровождаются низкими выходами целевых продуктов.

Характерной особенностью предложенных нами методов получения бифенила, терфенила и их производных является использование доступного нефтехимического сырья – бензола, его алкильных производных, простейших фенолов и циклогексанола, а также применение хорошо апробированных в технологии органического синтеза процессов жидкофазного каталитического алкилирования, ароматизации и окисления. Кроме того, в отличие от известных методов получения бифенила, терфенила и их производных в разрабатываемых нами методах их синтеза удастся сократить количество стадий, достигая высоких выходов целевых продуктов.



Для селективного получения бифенила и его алкильных производных нами использована реакция ароматизации моноциклогексильных производных (алкил)бензолов, которые с высокой избирательностью могут быть синтезированы циклоалкилированием (алкил)бензола. Следует также упомянуть об альтернативном методе синтеза бифенила

путем ароматизации циклогексилбензола, полученном гидродимеризацией бензола. Ароматизация дициклогексильных производных бензола и алкилароматических углеводородов с успехом использована нами для высоко эффективного процесса получения терфенила и его алкильных производных.

Жидкофазное кобальт-бромидное каталитическое окисление метил(полиметил) производных бифенила и терфенила в уксусной кислоте составляет основу перспективных методов получения бифенил- и терфенилкарбоновых кислот. Наибольший интерес среди них представляют 2,5- и 3,4-бифенилдикпрбоновые, а также п-терфенил-2',5'-дикарбоновая кислоты – перспективные мономеры в производстве новых типов жидкокристаллических термостойких полимеров. Каталитическое окисление в жидкой фазе циклогексилпроизводных метилбензолов позволило решить проблему получения циклогексилбензойных кислот – эффективных заменителей нафтенowych кислот.

Установлено, что окислительный аммонолиз метильных производных бифенила является удобным в техническом отношении методом получения нитрилов бифенилкарбоновых кислот. Экспериментально доказана возможность получения с высокими выходами нитро- и аминопроизводных бифенила и бифенилкарбоновых кислот, алкилфруоренов и других ценных продуктов органического синтеза.

Для синтеза гидроксипроизводных бифенила (бифенилолы) и терфенила (терфенилолы) нами предложен процесс ароматизации циклогексилпроизводных фенолов. Жидкофазное каталитическое окисление метилбифенилолов приводит к получению гидроксифенилкарбоновых кислот.

В ходе проведения настоящих исследований получены не известные ранее данные по механизму и кинетике реакций циклоалкилирования, ароматизации, реакционной способности алкилбифенилов и бифенилолов в процессах окисления; созданы реальные предпосылки для получения на основе доступного нефтехимического сырья широкой гаммы производных бифенила и терфенила, обладающих высокими потребительскими свойствами.

Список литературы

1. Каган С.З. Органические высокотемпературные теплоносители и их применение в промышленности / С.З. Каган, А.В. Четкин. М.-Л., 1951. 174 с.
2. Волохина А.В. Жидкокристаллические полимеры / А.В. Волохина, Ю.А. Годовский, Г.И. Кудрявцев, В.Г. Куличихин под ред. Н.А. Плате. М.: Химия, 1988. 416 с.
3. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б.И. Степанов. М.: Химия, 1984. 592 с.

References

1. Kagan S.Z. Organicheskie vysokotemperaturnye teponositeli i ikh primenenie v promyshlennosti / Kagan S.Z., Chechetkin A.V. M.-L., 1951. 174с.
2. Volokhina A.V., Zhidkokristallicheskie polimery / A.V. Volokhina, Yu.A. Godovskiy, G.I. Kudryavtsev, V.G. Kulichikhin: pod. red. Plate N.A. M.:Khimiya, 1988. 416 s.
3. Stepanov B.I. Vvedenie v khimiyu i tekhnologiyu organicheskikh krasiteley / B.I. Stepanov. M.: Khimiya, 1984. 592 s.

УДК 666.291.5

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕКЛЯНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНОГО ПОКРЫТИЯ

Лебедева Елена Юрьевна, аспирант, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт Физики Высоких Технологий, 634000, Россия, г. Томск, Ленина пр., 43а,
E-mail: kriolanta@mail.ru

Казмина Ольга Викторовна, д-р техн. наук, профессор кафедры технологии силикатов и наноматериалов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт Физики Высоких Технологий, 634000, Россия, г. Томск, Ленина пр., 43а,
E-mail: kazmina@tpu.ru

В настоящей работе рассмотрено влияние модифицирующих добавок органической (акриловая дисперсия) и неорганической (кварцевый песок) природы на основные свойства жидкостекляных композиций для получения силикатного покрытия. Разработан состав одноупаковочной силикатной краски со сроком хранения не менее 6 месяцев, включающий 60 % жидкого стекла, 24 % наполнителей, и 16 % модифицирующих добавок. В качестве модифицирующих добавок использованы акриловая дисперсия и кварцевый песок. Состав силикатной краски отличается от современных составов, удовлетворяющих ГОСТ, улучшенными показателями паропроницаемости, прочности, водопоглощения, укрывистости и степени меления. Данные композиции обладают удовлетворительной водостойкостью, несмотря на то, что содержание силикатизатора ниже, чем указано в государственном стандарте.

Ключевые слова: силикатная краска, акриловая дисперсия, кварцевый песок, укрывистость, срок хранения, водостойкость.

THE INFLUENCE OF THE MODIFYING ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF LIQUID GLASS COMPOSITIONS FOR SILICATE COVERING RECEIVING

Elena Yu. Lebedeva, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of physics of high technology, 43a, Lenina Avenue, Tomsk, 634000, Russia,
E-mail: tahyasemenova@gmail.com

Olga V. Kazmina, D.Sc., Professor of Department of Silicate and Nanomaterial, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of physics of high technology, 43a, Lenina Avenue, Tomsk, 634000, Russia, E-mail: kriolanta@mail.ru

In this work was investigated influence of the organic (acrylic dispersion) and inorganic (quartz sand) modifying additives on the main properties of liquid galass painting compositions for receiving a silicate covering. Durability of one-packing silicate paint was more than 6 months. This paint consists 60 % of liquid glass, 24 % of fillers, and 16 % of the modifying additives. As the modifying additives was used acrylic dispersive material and quartz sand. The composition of silicate paint differs from state standard specifications in the improved indicators of vapor permeability, durability, water absorption, covering ability and degree of a chalking. This samples had optimal water resistans although the quantity of silicatization component was smaller, then in state standard specifications.

Key words: silicate paint, acrylic dispersion, quartz sand, covering ability, period of storage, water resistance.

Одним из наиболее эффективных способов защиты зданий и строительных конструкций от внешних воздействий, отрицательно сказывающихся на свойствах и сроке службы, является использование покрытий. Перспективны композиционные покрытия на основе жидкого стекла. В отличие от органических аналогов, неорганические силикатные покрытия атмосферо- и термостойки, устойчивы к действию УФ-лучей, обладают высокой воздухо- и паропроницаемостью, огнезащитными свойствами, отличаются незначительным прилипанием пыли и грязи, являются экологически чистыми материалами [1]. Также краска на основе жидкого стекла является универсальной в плане окрашивания любых поверхностей. Силикатные покрытия применяются при выполнении малярных работ внутри и снаружи помещений, в строительстве и реставрации [2].

Однако жидкостекольные композиции российского производства не обладают длительным сроком хранения и поэтому чаще всего изготавливаются двух-упаковочными с целью получения готовой краски на месте применения, что является неудобным процессом, сдерживающим их использование. В то время как львиную долю производителей силикатных красок на рынке лакокрасочных материалов занимают зарубежные представители, что ставит перед нами необходимость создания отечественного продукта на местном сырье с конкурентоспособными показателями.

Целью данной работы является исследование влияния добавок органической и неорганической природы на основные характеристики силикатных красок для получения одноупаковочного состава с длительным сроком хранения (не менее 6 месяцев).

Традиционно, состав силикатной краски включает жидкое стекло, выполняющее функцию пленкообразователя [3], щелоче- и светостойкие пигменты, наполнители. Для придания силикатной краске необходимой для нанесения консистенции, в качестве наполнителя используют мел, тальк, слюду и прочее [4]. В Государственном стандарте на силикатные покрытия не прописано четкого компонентного состава красок, имеется соотношение жидкой и сухой частей 1:1, а также требования к вязкости конечного продукта. Следовательно, состав композиции может варьироваться в зависимости от желаемых эксплуатационных характеристик.

В первую очередь были опробованы составы, не содержащие силикатизаторов (С–1). В ходе работы выяснилось, что для данных красок характерно расслоение и низкая водостойкость покрытия. При добавлении силикатизатора, в качестве которого выступает оксид цинка, в количестве, удовлетворяющем ГОСТу 18958-73 «Краски силикатные», получен нестабильный состав, твердеющий в закрытой упаковке уже через семь суток. Для сравнительного анализа определены основные показатели краски, такие как укрывистость и срок хранения композиции, для составов с различным содержанием силикатизатора (С–2, С–3, С–4). При этом необходимо учитывать, что снижение количества оксида цинка значительно уменьшает образование нерастворимых силикатов. Это оказывает влияние на водостойкость покрытия. Для компенсации потери водостойкости и увеличения эластичности покрытия опробованы различные модифицирующие добавки: мочевины и акриловая дисперсия (С–5 и С–6). В первом случае, перемешивание композиции исходного состава с мочевиной происходит образование едкого запаха. Во втором случае, акриловая дисперсия в количестве 5 % улучшает показатели укрывистости и водостойкости (табл. 2).

С целью повышения силикатного модуля жидкого стекла было решено ввести в состав красок кремнеземистый компонент, что также позволит улучшить кроющую способность композиций и создать покрытие с тонкой шероховатой поверхностью. Для выполнения этих задач были выбраны аэросил марки 175 и тонкодисперсный кварцевый песок Туганского месторождения (С–7, С–8). Составы композиций получены на основе промышленного натриевого жидкого стекла с модулем 2,3 и плотностью 1,3 г/см³, с добавлением мела Северского карьера и кварцевого песка (табл. 1).

По результатам исследований основных характеристик красок по методикам ГОСТ установлено, что составы имеют высокий показатель укрывистости при относительно низком расходе материала на один квадратный метр, низкую степень отделения пигмента от пленкообразователя и низкие коэффициенты водопоглощения и паропроницаемости, соответствующие интервалу значений ГОСТа. Кроме того, при использовании такого покрытия увеличивается прочность образцов в среднем на 1 МПа. Составы, приведенные в таблице 2, имеют водостойкость более 24 часов, остальные композиции данному требованию не удовлетворяют.

Таким образом, установлено, что снижение количества оксида цинка с 15 до 4 % увеличивает срок хранения однокомпонентной краски с 12 часов до 3 месяцев. При этом наблюдается снижение водостойкости данного покрытия. Разработан состав

одноупаковочной силикатной краски со сроком хранения 6 месяцев и водостойкостью не менее 24 часов.

Таблица 1

Химический состав силикатных красок

Обозначение краски	Содержание оксидов, мас. %				
	NaSiO ₃	ZnO	CaCO ₃	Тальк	Добавки
С-1	50,0	–	20,0	30,0	–
С-2	50,0	15,0	20,0	15,0	–
С-3	50,0	8,0	21,0	21,0	–
С-4	50,0	4,0	23,0	23,0	–
С-5	50,0	4,0	18,0	18,0	Мочевина – 10,0
С-6	50,0	4,0	20,5	20,5	Акриловая дисперсия – 5,0
С-7	60,0	4,0	10,0	10,0	Акриловая дисперсия – 5,0, Аэросил – 11,0
С-8	60,0	4,0	10,0	10,0	Акриловая дисперсия – 5,0, Песок – 11,0

Таблица 2

Физико-химические свойства силикатных красок

Свойство	Обозначение краски		
	С-4	С-6	С-8
Укрывистость, г/м ²	213	252	228
Степень меления	2	1	1
рН композиции	не более 9,4		
R _{сж} ¹ , МПа	–	5,83	5,63
R _{сц} ² , МПа	–	0,64	0,46
Коэффициент паропроницаемости Sd	–	0,008	0,042
Коэффициент водопоглощения W, кг/м ² ·г ^{1/2}	–	0,00172	0,0092

1 – прочность окрашенного образца при сжатии; 2 – прочность сцепления покрытия с поверхностью

Данная краска содержит 60 % жидкого стекла, 4 % оксида цинка, 10 % мела и 10 % талька, в том числе модифицирующие добавки в виде акриловой дисперсии в количестве 5 % и кварцевого песка в количестве 11 %.

Эксплуатационные характеристики, такие как прочность при сжатии окрашенного образца, прочность сцепления покрытия с окрашенной поверхностью, коэффициент паропроницаемости и водопоглощения являются конкурентоспособными по сравнению с водно-дисперсионными аналогами.

Литература

1. Информационный портал, посвященный лакокрасочным материалам и защите от коррозии [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.corrosio.ru/>
2. Персональный сайт торговой компании ООО «Астрэй» [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://www.tkastrej.ru>
3. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло Спб: Стройиздат, 1996. 216 с.
2. Дринберг А.Я., Снедзе А.А., Тихомиров А.В. Технология лакокрасочных покрытий. Л.: Госхимиздат, 1955. 652 с.

Reference

1. Informacionnyj portal, posvyaschennyj lakokrasochnym materialam i zaschite ot korrozii [Elektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: <http://www.corrosio.ru/>
2. Personal'nyj sayt torgovoj kompanii ООО «Astr`ej» [Elektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: <http://www.tkastrej.ru>
3. Korneev V.I., Danilov V.V. Rastvorimoe i zhidkoe steklo Spb: Strojizdat, 1996. 216 s.
- Drinberg A.Ya., Snedze A.A., Tihomirov A.V. Tehnologiya lakokrasochnyh pokrytij. L.: Goshimizdat, 1955. 652 s.

УДК 544.6.018.47-039.6

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Bi}$)

Левина Анастасия Александровна, бакалавр, департамент «Химический факультет», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: la34370@yandex.ru

Михайловская Зоя Алексеевна, канд. хим. наук, науч. сотр., департамент «Химический факультет», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: zozoikina@mail.ru

Буянова Елена Станиславовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, департамент «Химический факультет», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: elena.buyanova@urfu.ru

Актуальность работы обусловлена способностью ниобата лантана формировать плотную керамику и его высокими электропроводящими характеристиками, определяющими области его применения в качестве электролитов для топливных элементов. С помощью введения в структуру ниобата лантана различных элементов можно влиять на физико-химические свойства матричного соединения.

Цель работы заключалась в получении ниобата лантана LaNbO_4 , замещенного иттрием, висмутом и вольфрамом, определении области гомогенности твердых растворов, изучении структурных характеристик, аттестации электропроводящих свойств и выделении наиболее перспективных составов.

Методы исследования: рентгенофазовый анализ, лазерная дифракция, импедансная спектроскопия.

Результаты: твердофазным методом синтеза получены твердые растворы состава $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{NbO}_4$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Bi}$; $x = 0,1 \dots 1,0$; $\Delta x = 0,1$) с моноклинной (Пр. гр. $I2, C2/c$) или триклинной структурой (Пр. гр. $P-1$). Тип структуры зависит от содержания допантов.

Ключевые слова: электролит, ниобат лантана, моноклинная структура, редкоземельные элементы, кислород – ионная проводимость.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Bi}$)

Anastasiya A. Levina, student, Chemistry Department, Ural Federal University, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: la34370@yandex.ru

Zoya A. Mikhailovskaya, Ph.D., Researcher, Department of Analytical Chemistry, Ural Federal University, Chemistry Department, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: zozoikina@mail.ru

Elena S. Buyanova, Ph.D., Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Ural Federal University, Chemistry Department, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: elena.buyanova@urfu.ru

Relevance of the work is due to the fact that lanthanum niobate forms dense ceramic and has high electro-conductivity characteristics. This determines application of these materials as solid electrolytes for fuel cells. Substitution of lanthanum niobate structure by different elements can influence physical and chemical properties of the parent compound.

The main aim of the study is to obtain lanthanum niobate LaNbO_4 substituted by yttrium, bismuth and tungsten; homogeneity range determination, study of structural characteristic, electrical conductivity and to define the most perspective compositions.

The methods used in the study: X-ray diffraction analysis, laser diffraction, impedance spectroscopy.

The results: the solid solutions $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{NbO}_4$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Bi}$; $x = 0,1 \dots 1,0$; $\Delta x = 0,1$) were obtained using solid state synthesis. The structure of these compounds is monoclinic (S.G. $I2, C2/c$) or triclinic (S.G. $P-1$). The structural type depends on dopants concentration.

Key words: electrolyte, lanthanum niobate, monoclinic structure, rare earth elements, oxide ion conductivity.

На сегодняшний момент среди всего многообразия ионных проводников наиболее перспективными для использования в качестве материалов мембран электрохимических сенсоров, конверторов, электродных и электролитных материалов для топливных элементов,

каталитических материалов и т.д. [1–2] являются сложные оксиды, кристаллизующиеся в низкой симметрии: апатитоподобные силикаты и германаты, низкосимметричные производные перовскитоподобных и флюоритоподобных структур [3]. Одними из представителей таких сложнооксидных соединений являются ниобаты, отвечающие общей формуле $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$, где Ln = редкоземельный элемент, M = пентавалентный металл (Ta, V, Nb) [3].

Замещение в сложных оксидах типа $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$ осуществляется с целью модификации проводящих свойств и реализуется двумя путями: 1) замещение в подрешетку А – редкоземельного элемента, 2) замещение в подрешетку В – пентавалентного катиона М. Как было показано в [4, 5] $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$ во влажной атмосфере являются хорошими протонными проводниками и увеличение концентрации кислородных вакансий должно способствовать не только кислородно-ионному, но и протонному типу проводимости. Внедрение электроноакцепторного иона будет приводить к увеличению концентрации вакансий кислорода и росту обоих типов проводимости. Внедрение электронодонорного иона также улучшает ионный транспорт за счет ионов кислорода в междоузельных позициях, уменьшения электронного вклада в проводимость и общего изменения электронной структуры проводника [6, 7].

Для семейства $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$ изучено влияние очень небольшого числа допантов. Поэтому целью настоящей работы явилось получение соединений состава $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{NbO}_4$ (M = Y, Bi; $x = 0,1 \dots 1,0$; $\Delta x = 0,1$) и $\text{LaNb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($y = 0,02 \dots 0,10$; $\Delta y = 0,02$) и определение их структурных особенностей.

Образцы получены по стандартной керамической технологии. В качестве исходных компонентов были взяты оксиды La_2O_3 , Nb_2O_5 , Y_2O_3 , Bi_2O_3 , WO_3 . Синтез проведен в несколько стадий с промежуточным перетиранием шихты в агатовой ступке и использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. Последняя температура отжига составила 1200°C .

Методом рентгенофазового анализа (РФА) определено, что матричное соединение LaNbO_4 и составы $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NbO}_4$ с $x = 0,1 \dots 0,7$ обладают моноклинной структурой (Пр.гр. $I2/b$). В области концентраций висмута $x = 0,4 \dots 0,7$ в образцах состава $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{NbO}_4$ сосуществуют две фазы: LaNbO_4 и BiNbO_4 . Последний определяет триклинную структуру (Пр.гр. $P-1$) образцов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{NbO}_4$ с $x = 0,8 \dots 1,0$.

Для синтеза однофазных образцов состава $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NbO}_4$ с $x = 0,8 \dots 1,0$ и $\text{LaNb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ требуется увеличение температуры спекания.

Размер частиц синтезированных порошков определен методом лазерной дифракции и находится в диапазоне от 0,4 до 20 мкм (рис. 1).

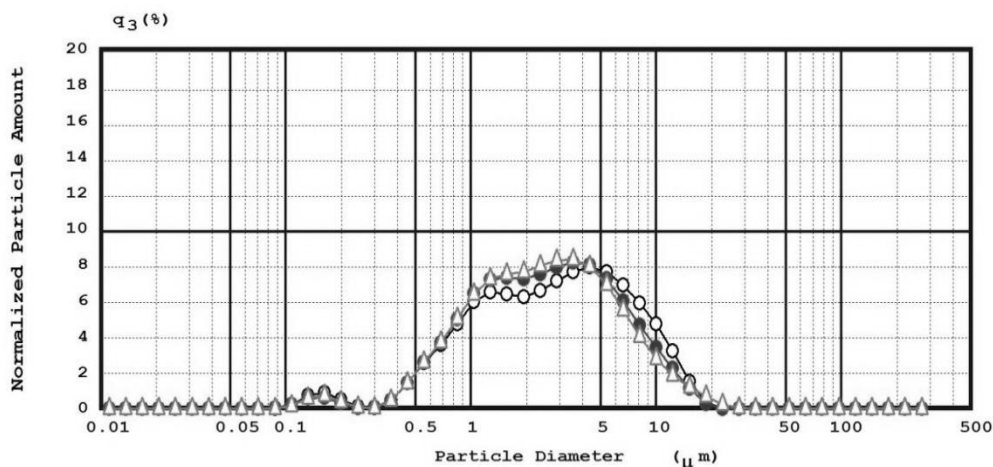


Рис. 1. График распределения частиц по размерам LaNbO_4

Для всех образцов проведено измерение общей электропроводности методом импедансной спектроскопии, построены концентрационные и температурные зависимости с целью определения оптимального соотношения допантов для синтеза двузамещенного ниобата лантана $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($\text{M} = \text{Y}$ или Bi).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-31191

Список литературы

1. Jacobson A.J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells / A.J. Jacobson // Chem. Mater. 2010. Vol. 22. P. 660–674.
2. Boivin J.C. Structural and electrochemical features of fast oxide ion conductors / J.C. Boivin // International J. Inorg. Mat. 2001. Vol. 3. P. 1261–1266.
3. Tsipis E.V. Transport properties and structural stability of tetragonal $\text{CeNbO}_{4+\delta}$ / E.V. Tsipis, C.N. Munnings, V.V. Kharton et al. // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177. P. 1015–1020.
4. Haugrud R. Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates / R. Haugrud, T. Norby // Nature Materials. 2006. Vol. 5. P.193–196.
5. Mather G.C. Defects, dopants, and protons in LaNbO_4 / Mather G.C., Fisher C.A.J., Islam M.S. // Chemistry of Materials. 2010. Vol. 22. P. 5912–5917.
6. Skinner S.J. X-ray diffraction studies and phase transformations of $\text{CeNbO}_{4+\delta}$ using in situ techniques / S.J. Skinner, Y. Kang // Solid State Sciences. 2003. Vol. 5. P. 1475–1479.
7. Solis C. Adjusting the conduction properties of $\text{La}_{0.995}\text{Ca}_{0.005}\text{NbO}_{4-\delta}$ by doping for proton conducting fuel cells electrode operation / C. Solis, J.M. Serra // Solid State Ionics. 2011. Vol. 190. P.38–45.

УДК 546.284+544.7

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СИЛИКАТА МАГНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ГЕКСАДЕЦИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА

Лоухина Инна Владимировна, канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории ультрадисперсных систем, Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48, E-mail: loukhina-iv@chemi.komisc.ru

Бугаева Анна Юлиановна, канд. хим. наук, стар. науч. сотр. лаборатории ультрадисперсных систем, Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48, E-mail: bugaeva-ay@chemi.komisc.ru

Дудкин Борис Николаевич, канд. хим. наук, вед. науч. сотр. лаборатории ультрадисперсных систем, Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48, E-mail: dudkin-bn@chemi.komisc.ru

Органомодифицированные слоистые силикаты используют в качестве высокоэффективных наполнителей в производстве полимерных нанокомпозитов, загустителей и гелирующих добавок в красках, лаках и реологических добавок в буровых растворах, прекурсоров для получения мезопористых материалов, сорбентов для очистки воды и почв. Классическим способом получения органомодифицированных слоистых силикатов является ионный обмен в жидкой фазе межслоевых катионов природного или синтетического силиката на органические катионы. Реализация механохимической обработки слоистых силикатов в присутствии органического компонента позволяет расширить спектр органомодифицированных продуктов. Механохимические способы особенно привлекательны для внедрения в промышленности, так как характеризуются простотой в исполнении и высокой производительностью при относительно низкой стоимости.

Цель работы: заключалась в проведении механохимического синтеза органомодифицированного силиката магния и характеристике полученного продукта.

Методы исследования: рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ, сканирующая электронная микроскопия, Фурье-ИК-спектроскопия.

Результаты: Впервые предложен одностадийный механохимический способ синтеза органомодифицированного силиката магния из смеси гидроксида магния, ксерогеля диоксида кремния, фторида лития и гексадецилтриметиламмоний бромида.

Ключевые слова: органофицированный силикат магния, механохимический синтез, гексадецилтриметиламмоний бромид.

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF MAGNESIUM SILICATE IN THE PRESENCE OF HEXADECYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE

Inna V. Loukhina, Ph.D., Researcher of Laboratory of ultradispersed systems, Institute of Chemistry, Komi Scientific Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 48, Pervomayskaya Street, Syktyvkar, 167982, Russia, E-mail: loukhina-iv@chemi.komisc.ru

Anna Yu. Bugaeva, Ph.D., Senior Researcher of Laboratory of ultradispersed systems, Institute of Chemistry, Komi Scientific Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 48, Pervomayskaya Street, Syktyvkar, 167982, Russia, E-mail: bugaeva-ay@chemi.komisc.ru

Boris N. Dudkin, Ph.D., Leading Researcher of Laboratory of ultradispersed systems, Institute of Chemistry, Komi Scientific Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 48, Pervomayskaya Street, Syktyvkar, 167982, Russia, E-mail: dudkin-bn@chemi.komisc.ru

Relevance of the work. Organically modified layered silicates are used as nanofillers in polymer nanocomposites, as an effective thickening and gelling agents in paints, lubricants, ointments, as rheological additives in drilling fluids, as precursors for mesoporous materials, as adsorbents for purification of water and soils. The classical way to obtain organically modified layered silicates is substitution of interlayer cations of natural or synthetic silicate by organic cations proceeding in the liquid phase. Implementation of mechanochemical treatment of layered silicates in the presence of organic components allows you to expand the range of organically modified products. Mechanochemical methods are particularly attractive for implementation in industry, since they are characterized by simplicity, high performance at relatively low cost.

The main aims of the study were conduction of mechanochemical synthesis of organically modified magnesium silicate and the characterization of the obtained product.

The methods used in the study: X-ray diffraction, Differential scanning calorimetry and Thermogravimetric analysis, Scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy.

The results. For the first time the one-stage mechanochemical method of synthesis of organically modified magnesium silicate from mixture of magnesium hydroxide, silica xerogel, lithium fluoride and hexadecyltrimethylammonium bromide is proposed.

Key words: organically modified magnesium silicate, mechanochemical synthesis, hexadecyltrimethylammonium bromide.

Органоглины являются наполнителями и реологическими добавками в полимер-неорганических композициях, прекурсорами для получения мезопористых материалов. Слоистые силикаты, модифицированные катионами четвертичных аммониевых соединений, используют для очистки воды и почв от фенолов, нефти, пестицидов, гербицидов, красителей, тяжелых металлов и оксианионов [1].

Традиционно органоглины получают ионным обменом в жидкой фазе межслоевых катионов природного или синтетического силиката на органические катионы. Перспективными для внедрения в промышленности являются механохимические способы синтеза органоглин, характеризующиеся простотой исполнения, высокой производительностью при относительно низкой стоимости [2]. В литературе имеются сведения по механохимическому синтезу силикатов магния, по механохимической обработке слоистых силикатов в присутствии четвертичных аминов, но отсутствуют работы по одновременному проведению механохимического синтеза силиката и его модификации солями четвертичных аминов.

Цель работы: проведение механохимического синтеза органофицированного силиката магния и характеристика полученного продукта.

Механохимическую обработку смеси $Mg(OH)_2$, ксерогеля SiO_2 , LiF и гексадецилтриметиламмоний бромида проводили в коллоидной мельнице марки КМ-1. Синтез осуществляли в дискретном и непрерывном режиме, без добавления воды и в присутствии воды.

На основании результатов РФА и СЭМ, определено, что регулирование условий проведения синтеза позволяет получать продукты, различающиеся степенью упорядоченности структуры и размерами частиц. По результатам ДСК и ТГ исследований продуктов непрерывного и дискретного механохимического синтеза установлено, что катионы гексадецилтриметиламмония локализованы как на поверхности силикатных слоев, так и в межслоевом пространстве силиката. Механохимический синтез органоимодифицированного (катионами гексадецилтриметиламмония) силиката магния протекает только в присутствии воды, что подтверждает предложенные ранее схемы формирования структуры слоистого силиката магния и органоимодифицированного силиката магния [3].

Список литературы

1. de Paiva L. B. Organoclays: Properties, preparation and applications / L.B. de Paiva, A.R.Morales, F.R.V. Díaz // Applied Clay Science. 2008. Vol. 42. P. 8–24.
2. Yoshimoto S. Insertion of polypyrrole chains into montmorillonite galleries by a solvent-free mechanochemical route / S. Yoshimoto, F. Ohashi, Kameyama T. // Macromolecular Rapid Communications. 2005. Vol. 26. P. 461–466.
3. Лоухина И. В. Синтез органоимодифицированного слоистого силиката магния золь-гель способом / И. В. Лоухина, А. Ю. Бугаева, Б. Н. Дудкин // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, № 10. С. 1505–1510.

Reference

1. de Paiva L. B. Organoclays: Properties, preparation and applications / L.B. de Paiva, A.R.Morales, F.R.V. Díaz // Applied Clay Science. 2008. Vol. 42. P. 8–24.
2. Yoshimoto S. Insertion of polypyrrole chains into montmorillonite galleries by a solvent-free mechanochemical route / S. Yoshimoto, F. Ohashi, Kameyama T. // Macromolecular Rapid Communications. 2005. Vol. 26. P. 461–466.
3. Louhina I. V. Sintez organomodificirovannogo sloistogo silikata magniya zol'-gel' sposobom / I. V. Louhina, A. Yu. Bugaeva, B. N. Dudkin // Zhurnal prikladnoj himii. 2013. T. 86, No 10. S. 1505–1510.

УДК 542.973+544.473-039.63-386

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА ДЛЯ РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ-МИЯУРА

Любимова Надежда Андреевна, аспирант, Тверской государственный университет, химико-технологический факультет, 170100, Россия, г. Тверь, ул. Желябова, 33,
E-mail: nadezhdalyubimova1990@gmail.com

Никошвили Линда Жановна, канд. хим. наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, 170026, Россия, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22, E-mail: nlinda@science.tver.ru

Сулман Михаил Геннадьевич, д-р хим. наук, профессор кафедры стандартизации и сертификации, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, 170026, Россия, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22, E-mail: sulman@online.tver.ru

Сулман Эсфирь Михайловна, д-р хим. наук, профессор кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, 170026, Россия, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22, E-mail: sulman@online.tver.ru

Актуальность работы обусловлена тем, что практически все известные в настоящее время катализаторы для реакции кросс-сочетания Сузуки имеют ряд недостатков, таких как сложность отделения катализатора от реакционной смеси, вымывание палладия из носителя и высокая стоимость некоторых компонентов катализаторов. Целью настоящего исследования является изучение возможности получения активных, селективных и стабильных палладиевых катализаторов реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура на основе пористой полимерной матрицы сверхсшитого полистирола. Реакция кросс-сочетания Сузуки была выполнена в 60 мл изотермическом стеклянном реакторе периодического действия, установленном в шейкер и оснащенном

газометрической бюреткой. Кинетические исследования были выполнены при варьировании природы основания, состава растворителя, соотношения субстрата и катализатора и температуры реакции. Пробы периодически отбирались и анализировались GS-MS (Shimadzu GCMS-QP2010S). Результаты тестирования показали, что в оптимальных условиях (температура 60 °C, основание NaOH и растворитель этанол:вода (5:1)) конверсия 4-броманизола составила более 95 % в течение часа.

Ключевые слова: Сузуки, кросс-сочетание, палладий, гетерогенный катализатор, свёрхсшитый полистирол.

PROMISING HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE-BASED CATALYSTS FOR SUZUKI-MIYaura CROSS-COUPPLING REACTION

Nadezhda A. Lyubimova, postgraduate student, Tver State University, Chemistry and Technology Department, 33, Zhelyabova Street, Tver, Russia, 170100, E-mail: nadezhdalyubimova1990@gmail.com
Linda Zh. Nikoshvili, Ph.D., Associate Professor of Department of Biotechnology and Chemistry, Tver Technical University, Chemistry and Technology Department, 22, Afanasy Nikitin Street, Tver, Russia, 170026, E-mail: nlinda@science.tver.ru

Mikhail G. Sulman, D.Sc., Professor of Department of Standardization and Certification, Tver Technical University, Chemistry and Technology Department 22, Afanasy Nikitin Street, Tver, Russia, 170026, E-mail: sulman@online.tver.ru

Esther M. Sulman, D.Sc., Professor of Department of Biotechnology and Chemistry, Tver Technical University, Chemistry and Technology Department, 22, Afanasy Nikitin Street, Tver, Russia, 170026, E-mail: sulman@online.tver.ru

Applicability of work is due to the fact that practically all the currently known catalysts for cross-coupling reaction of Suzuki have several disadvantages, such as complexity of catalyst separation from the reaction mixture, leaching of palladium from the carrier and the high cost of some of the catalyst components. The purpose of this study is to investigate the possibility of obtaining of active, selective and stable palladium catalysts for Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction based on porous polymer matrix of hypercrosslinked polystyrene. Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction was performed in 60 ml glass isothermal batch reactor installed in the shaker and equipped with a gas-meter burette. Kinetic studies were carried out by varying the nature of the base, the solvent composition, the ratio of substrate and catalyst and the reaction temperature. Samples were taken periodically and analyzed by GS-MS (Shimadzu GCMS-QP2010S). Test results showed that the optimum conditions (temperature 60 °C, the base NaOH and the solvent ethanol: water (5: 1)), the conversion of 4-bromoanisole was more than 95 % within an hour.

Key words: Suzuki, cross-coupling, palladium, heterogeneous catalyst, hypercrosslinked polystyrene

Реакция кросс-сочетания Сузуки между арил-галлидами и арил-бороновыми кислотами – один из наиболее распространенных и эффективных методов синтеза биариллов, которые являются важными полупродуктами в синтезе фармацевтических препаратов, лигандов и полимеров [1, 2].

Реакция Сузуки обладает рядом преимуществ, к которым относятся: мягкие условия реакции (температурный диапазон обычно 60–80 °C); коммерческая доступность разнообразных производных бороновых кислот, использование которых предпочтительно с экологической точки зрения по сравнению с другими элементоорганическими соединениями; легкость отделения нетоксичных бор-содержащих побочных продуктов с помощью простой обработки щелочью [3].

Традиционно реакция Сузуки проводится с использованием палладиевых комплексов, содержащих лиганды на основе соединений фосфора и азота, в качестве катализаторов, поэтому большое внимание исследователей привлекает разработка новых лигандов. Однако, большинство таких лигандов дорогостоящи, что существенно ограничивает их применение в промышленности [2]. Кроме того, основным недостатком гомогенных палладиевых катализаторов является трудность их отделения от продуктов реакции для повторного использования (требуется дополнительное привлечение таких методов, как хроматография, кристаллизация или обработка активированным углем) [4]. Указанные недостатки можно устранить с помощью гетерогенных или квази-гомогенных палладиевых катализаторов, так как они могут быть легко отделены от реакционной смеси и использованы повторно [5].

Внимание исследователей привлекает разработка новых безлигандных каталитических систем, способных проводить реакцию Сузуки в мягких условиях в водной среде. Однако, главной проблемой, связанной с использованием безлигандных катализаторов, является необратимое вымывание палладия. Поэтому проблема поиска новых безлигандных катализаторов реакции Сузуки-Мияура до сих пор остается актуальной.

На сегодняшний день наиболее перспективными носителями считаются наноструктурированные полимеры [4, 6], позволяющие контролировать рост наночастиц и предотвращать их агрегацию.

Целью настоящего исследования является изучение возможности получения активных, селективных и стабильных палладиевых катализаторов реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура на основе пористой полимерной матрицы сверхсшитого полистирола.

В рамках данного исследования был синтезирован ряд катализаторов с различным содержанием металла и природой прекурсора ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PdCl_2). Реакция кросс-сочетания Сузуки была выполнена в 60 мл изотермическом стеклянном реакторе периодического действия, установленном в шейкер и оснащенный газометрической бюреткой. Объем жидкой фазы составил 30 мл. Кинетические исследования были выполнены при варьировании природы основания, состава растворителя, соотношения субстрата и катализатора и температуры реакции. Пробы периодически отбирались и анализировались GS-MS (Shimadzu GCMS-QP2010S).

Для оптимизации условий реакции кросс-сочетание 4-броманизола и фенилбороновой кислоты было выполнено в изопропанол и этаноле (EtOH) и смеси этих растворителей с водой в различных соотношениях (1:1, 2:1, 5:1) и с различными основаниями (Na_2CO_3 , NaOH , K_2CO_3) при 60 °C. Наиболее высокая активность катализатора была отмечена с смеси EtOH /вода (5:1) при использовании NaOH как основания (конверсия 4-броманизола достигла свыше 95 % в течение 1 часа).

Кроме того, была проверена стабильность катализатора в реакции кросс-сочетания 4-броманизола и фенилбороновой кислоты в оптимальных условиях. После первого цикла катализатор был отделен от реакционной смеси фильтрацией, последовательно промыт этанолом, гексаном и ацетонитрилом, высушен при 80 °C и повторно использован в следующем цикле при тех же условиях. Катализатор может быть повторно использован четыре раза без заметной потери активности.

Таким образом, было обнаружено, что палладиевые катализаторы на основе сверхсшитого полистирола могут действовать как высоко активные и стабильные катализаторы для проведения реакции кросс-сочетания Сузуки 4-броманизола и фенилбороновой кислоты для получения соответствующего биарила с превосходным выходом.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Проект: RFMEFI57414X0121).

Список литературы

1. Jung J.-Y. Highly Active Heterogeneous Palladium Catalyst for the Suzuki Reaction of Heteroaryl Chlorides / J.-Y. Jung, A. Taher, S. Hossain, M.-J. Jin // Bulletin of the Korean Chemical Society. 2010. Vol. 31. P. 3010–3012.
2. Pan C. Palladium catalyzed ligand-free Suzuki cross-coupling reaction/, M. Liu, L. Zhang, H. Wu, J. Ding, J. Cheng // Catalysis communication. 2008. No 9. P. 321–323.
3. Gujral S.S. Suzuki Cross Coupling Reaction. A Review/ S.S. Gujral, S. Khatri, P. Riyal, V. Gahlot // Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences. 2010. Vol. 2. P. 351–367.
4. Sołoducho J. Recent Advances of Modern Protocol for C-C Bonds – The Suzuki Cross-Coupling/ J. Sołoducho, K. Olech, A. Świst, D. Zając, J. Cabaj // Advances in Chemical Engineering and Science. 2013. Vol. 3. P. 19–32.
5. Pagliaro M. Heterogeneous versus Homogeneous Palladium Catalysts for Cross-Coupling Reactions/ M. Pagliaro, V. Pandarus, R. Ciriminna, F. Beland, P.D. Cara // ChemCatChem. 2012. Vol. 4. P. 432–445.
6. Astruc D. Catalytically efficient palladium nanoparticles stabilized by “click” ferrocenyl dendrimers/ C. Ornelas, L. Salmon, J. Ruiz, D. Astruc // Chem. Commun. 2007. P. 4946–4948.

УДК 544.6.018.4.

ВЛИЯНИЕ АКЦЕПТОРНОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = Yb, Y, Cd, Sm, Nd)

Лягаева Юлия Георгиевна, аспирант лаборатории электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах (ЭУ ТПЭ), Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, E-mail: yulia.lyagaeva@ya.ru

Демин Анатолий Константинович, канд. хим. наук, руководитель лаборатории ЭУ ТПЭ, ИВТЭ УрО РАН, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, E-mail: a.demin@ihte.uran.ru

Медведев Дмитрий Андреевич, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории ЭУ ТПЭ, ИВТЭ УрО РАН, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, E-mail: dmitrymedv@mail.ru

Актуальность работы обусловлена поиском высокопроводящих электролитов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Цель работы заключалась в исследовании влияния акцепторного допирования на свойства керамики состава $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = Yb, Y, Gd, Sm, Nd). В настоящей работе были использованы такие методы исследования, как рентгенофазовый анализ (РФА), растровая электронная микроскопия (РЭМ), дилатометрия и четырехзондовый метод измерения электропроводности. Установлено, что с увеличением ионного радиуса акцепторной примеси с 0,868 Å (Yb^{3+}) до 0,983 Å (Nd^{3+}) происходит увеличение среднего размера зерен керамики (с 1,4 до 3,2 мкм), рост термического коэффициента линейного расширения (с $7,6 \cdot 10^{-6}$ до $10,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, высокотемпературной области) и снижение ионной проводимости (с 14 до 3 мСм cm^{-1} при 900 °C).

Ключевые слова: протонпроводящие электролиты, BaCeO_3 , BaZrO_3 , кристаллическая структура, акцепторное допирование, ТОТЭ.

INFLUENCE OF ACCEPTOR DOPING ON THE PHYSICOCHEMICAL AND TRANSPORT PROPERTIES OF $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = Yb, Y, Cd, Sm, Nd) MATERIALS

Julia G. Lyagaeva, postgraduate student of Laboratory of Electrochemical Devices Based on Solid Oxide Proton Electrolytes (ED SOPE), Institute of High Temperature Electrochemistry, UB RAS (IHTe UB RAS), 20, Akademicheskaya Street, Yekaterinburg, 620990, Russia, E-mail: yulia.lyagaeva@ya.ru

Anatoly K. Demin, Ph.D, Head of Laboratory of ED SOPE, IHTe UB RAS, 20, Akademicheskaya Street, Yekaterinburg, 620990, Russia, E-mail: a.demin@ihte.uran.ru

Dmitry A. Medvedev, Ph.D, Senior Researcher of Laboratory of ED SOPE, IHTe UB RAS, 20, Akademicheskaya Street, Yekaterinburg, 620990, Russia, E-mail: dmitrymedv@mail.ru

The relevance of this work is caused by the search of highly conductive and chemically stable electrolytes for solid oxide fuel cells (SOFC). The aim of work was devoted to a study of the influence of acceptor doping on the functional properties of $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = Yb, Y, Gd, Sm, Nd) ceramics. The X-Ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, dilatometry and 4-probe dc method of conductivity measurements were used. It was found that the mean grain size of ceramics increases (from 1,4 to 3,2 μm), thermal expansion coefficient grows (from $7,6 \cdot 10^{-6}$ to $10,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), but ionic conductivity decreases (from 14 to 3 mS cm^{-1} at 900 °C), when ionic radii of acceptor impurity increases from 0,868 Å (Yb^{3+}) to 0,983 Å (Nd^{3+}).

Key words: proton-conducting electrolytes, BaCeO_3 , BaZrO_3 , crystal structure, acceptor doping, SOFC.

Церато-цирконаты бария, допированные различными редкоземельными элементами (РЗЭ), в настоящее время рассматриваются в качестве одних из перспективных электролитов для ТОТЭ. Преимуществами данных материалов являются высокая ионная проводимость и достаточная химическая стабильность [1]. Известно, что на целевые свойства этих материалов большое влияние оказывает природа и концентрация допантов. Таким образом, целью настоящей работы являлось исследование влияния акцепторного допирования на кристаллические, микроструктурные, термические и транспортные свойства $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = Yb, Y, Gd, Sm, Nd).

Керамические образцы заданного состава получали по цитрат-нитратной технологии с добавлением спекающей добавки 1 масс.% CuO к прекурсорам. Синтез порошков проводили при 1150 °С (5 ч), а спекание – при 1450 °С (5 ч). Относительная плотность керамических образцов составила более 95 %.

Кристаллическая структура спеченной керамики состава $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ была изучена с помощью рентгенофазового анализа (РФА, D/MAX-2200, RIGAKU). Согласно данным РФА, все образцы однофазны и принадлежат структуре перовскита. Образцы, содержащие Y или Yb, описаны в рамках ромбоэдрической ячейки (пр. гр. $R3C$), а образцы, содержащие Gd, Sm или Nd, проиндексированы в кубическую структуру (пр.гр. $Pm3m$).

Исследование морфологии поверхности спеченной керамики состава $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ осуществляли с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JSM-5900 LV. РЭМ подтвердила однофазность и низкую пористость образцов. Кроме того, определено значение среднего размера зерна ($D_{\text{ср}}$). Установлена тенденция увеличения $D_{\text{ср}}$ от 1,4 до 3,2 мкм с ростом ионного радиуса РЗЭ ($\text{Yb}^{3+} = 0,868 \text{ \AA}$, $\text{Nd}^{3+} = 0,983 \text{ \AA}$).

Дилатометрические измерения керамических материалов были выполнены на Tesatronic TT-80 в воздушной атмосфере в интервале температур 100–900 °С в режиме нагрева со скоростью 3 °С·мин⁻¹. На рис.1 представлены температурные зависимости линейного расширения керамики. Для всех образцов, за исключением неодимсодержащего, наблюдается четкий излом кривых. Этот излом может быть связан с фазовыми переходами первого или второго рода, которые присущи материалам на основе BaCeO_3 [2, 3]. Значения средних ТКЛР, $\alpha_{\text{ср}}$, были определены на линейных участках экспериментальных данных и представлены в таблице. В высокотемпературной области прослеживается сильное увеличение (на 41 %) значения ТКЛР с ростом ионного радиуса допанта, тогда как в низкотемпературной области $\alpha_{\text{ср}}$ изменяется лишь на 9 %.

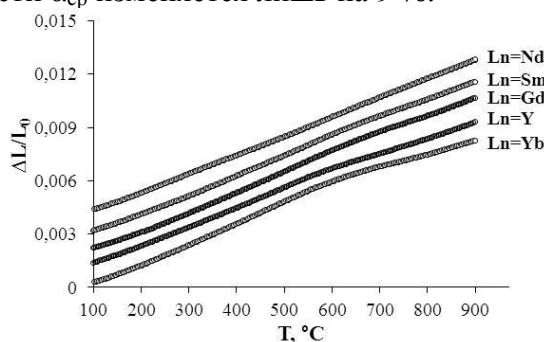


Рис. 1. Температурные зависимости линейного расширения на воздухе

Значения $\alpha_{\text{ср}}$ и температур излома кривых $\Delta L/L_0 \div T$ материалов $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

Ln	$T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$	$\alpha_{\text{ср}} \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	
		$100 - T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$	$100 - T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$
Yb	560	11,7	11,7
Y	575	10,8	10,8
Gd	630	11,2	11,2
Sm	650	10,9	10,9

Электропроводность измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе с использованием микропроцессора ZIRCONIA-318 в широком интервале температур (500–900 °С) и парциальных давлений кислорода (10^{-20} – 0,21 атм).. Значение общей проводимости керамики $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = Yb, Y, Gd, Sm, Nd) при 900 °С составляет 46, 46, 26, 37 и 36 мСм·см⁻¹, соответственно (рис. 2, а).

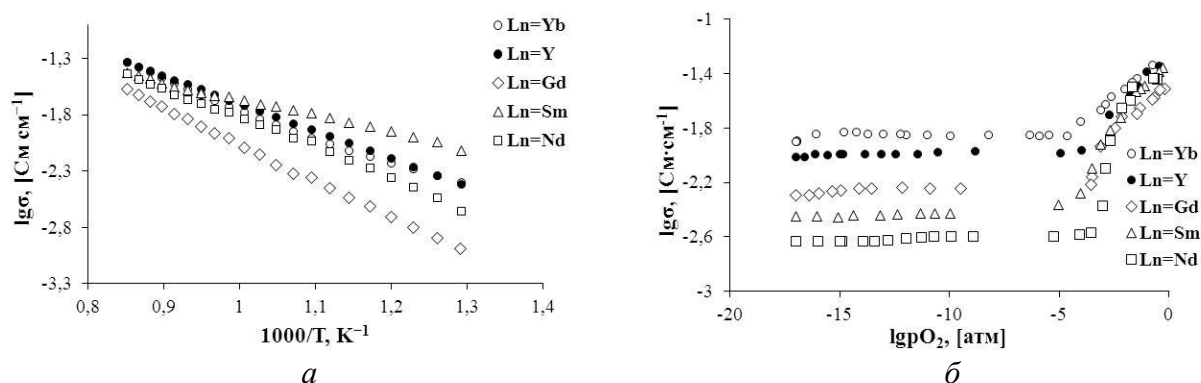


Рис. 2. Зависимости проводимости $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ материалов от температуры на воздухе (а) и парциального давления кислорода при 900 °С (б)

Исследование зависимости общей проводимости керамики от парциального давления кислорода позволило разделить парциальные вклады ионной и электронной проводимости (рис. 2, б). В области высоких $p\text{O}_2$ полученные зависимости имеют положительный наклон, что связано с преобладанием вклада электронной проводимости р-типа. С уменьшением парциального давления кислорода концентрация дырочных носителей падает, поэтому закономерно снижается и общая электропроводность образцов. В интервале средних значений $p\text{O}_2$ доминирует ионная составляющая проводимости. С ростом ионного радиуса допанта наблюдается уменьшение ионной проводимости с 14 до 3 $\text{мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ и увеличение электронного вклада на воздухе с 0,70 до 0,93.

Таким образом, в настоящей работе была получена плотная керамика состава $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}$) по цитрат-нитратной технологии при 1450 °С. Установлено влияние акцепторного допирования на функциональные свойства исследуемой керамики. Выявлена тенденция увеличения $D_{\text{ср}}$, роста ТКЛР и уменьшения ионной проводимости с увеличением ионного радиуса допанта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-03-00065-а) и Министерства образования и науки РФ (№ 14.Z50.31.0001).

Список литературы

1. Medvedev D. A. BaCeO_3 : Materials development, properties and application/ D. A. Medvedev, A. A. Murashkina, E. Pikalova // Progress in Materials Science. 2014. Vol. 60. P. 72–129.
2. Кузьмин А.В. Фазовые переходы, термодесорбция газов электропроводность BaCeO_3 -базового соединения для высокотемпературных протонных проводников / А.В. Кузьмин, В.П. Горелов, Е.Г. Ваганов, И.В. Корзун, В.А. Казанцев, Т.И. Аксенова, И.В. Хромушин // Электрохимия. 2005. Т. 41, №.5. С. 620–626.
3. Yamaguchi S. Thermal lattice expansion behavior of Yb-doped BaCeO_3 / S. Yamaguchi, N. Yamada // Solid State Ionics. 2003. Vol. 162–163. P. 23–29.

References

1. Medvedev D. A. BaCeO_3 : Materials development, properties and application/ D. A. Medvedev, A. A. Murashkina, E. Pikalova // Progress in Materials Science. 2014. Vol. 60. P. 72–129.
2. Kuz'min A.V. Fazovye perehody, termodesorbciya gazov `elektroprovodnost'  $\text{VaSeO}_3$ -bazovogo soedineniya dlya vysokotemperaturnykh protonnykh provodnikov / A.V. Kuz'min, V.P. Gorelov, E.G. Vaganov, I.V. Korzun, V.A. Kazancev, T.I. Aksenova, I.V. Hromushin // `Elektrokhimiya. 2005. T. 41, №.5. С. 620–626.
3. Yamaguchi S. Thermal lattice expansion behavior of Yb-doped BaCeO_3 / S. Yamaguchi, N. Yamada // Solid State Ionics. 2003. Vol. 162–163. P. 23–29.

УДК 547.781'8

СИНТЕЗ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА

Мальков Виктор Сергеевич, канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: malkov.vics@gmail.com

Белых Софья Игоревна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: sonyacream@gmail.com

Ляпунова Мария Вячеславовна, лаборант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, Лаборатория каталитических исследований 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: lyapunova.mari@mail.ru

В течение последних нескольких десятилетий полинитроимидазолы получили широкое распространение во многих сферах деятельности человека. Актуальность работы обусловлена применением динитроимидазолов в качестве противомикробных препаратов, радиосенсибилизаторов, а также данные соединения являются перспективными взрывчатыми веществами.

Цель работы заключалась в выявлении закономерностей введения второй нитрогруппы в 4(5)-нитроимидазол для создания улучшенной методики синтеза динитроимидазолов.

Методы исследования: ВЖХ-МС, элементный анализ, ИК- и ЯМР-спектроскопия.

Результаты: были получены динитроимидазолы с количественным выходом, что подтверждает возможность использования нитрата натрия для в качестве нитрующего агента для синтеза целевых соединений.

Ключевые слова: имидазол, 4(5)-нитроимидазол, 1,4-динитроимидазол, 2,4-динитроимидазол, 4,5-динитроимидазол, нитрование, гетероциклические соединения, полинитроимидазолы

SYNTHESIS NITRO DERIVATIVES OF IMIDAZOLE

Victor S. Malkov, Ph.D., Associate Professor of Department of Organic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: malkov.vics@gmail.com

Sofya I. Belykh, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: sonyacream@gmail.com

Maria V. Lyapunova, assistant, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, Laboratory of Catalytic Research, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: lyapunova.mari@mail.ru

In the last few decades polynitroimidazoles widespread in many areas of human activity. Relevance of the work is due to the use dinitroimidazoles as antimicrobials, radiosensitizers, also these compounds are promising explosives substances.

The main purpose of this work is study regularities of introduction of the second nitro group in 4(5) -nitroimidazole for creating an improved method of synthesis of dinitroimidazoles.

The methods used in the study: HPLC-MS, elemental analysis, IR and NMR spectroscopy.

The results: dinitroimidazoles were obtained in quantitative yield, which suggests a possible use of sodium nitrite as the nitrating agent for the synthesis of the target compounds.

Key words: imidazole, 4(5)-nitroimidazole, 1,4-dinitroimidazole, 2,4-dinitroimidazole, 4,5-dinitroimidazole, nitration, heterocyclic compounds, polynitroimidazoles

В настоящее время нитроимидазолы применяются во многих областях науки. Основная причина активного использования различных нитроимидазолов – их биологическая активность [1]. Большинство активных препаратов, применяющихся в клинической практике, обязательно имеет нитрогруппу в имидазольном цикле, а различия в их биологических свойствах связаны с модификацией структуры заместителей [2]. Именно от этого зависят физико-химические свойства препаратов и, следовательно, особенности их действия.

Нитроимидазолы – это препараты, обладающие бактерицидной и противопроtoзойной активностью. Они относятся к ДНК-тропным соединениям с избирательной активностью в

отношении микроорганизмов с ферментными системами-нитроредуктазами, которые способны восстанавливать нитрогруппу. Данные препараты проявляют свое действие только после трансформации в клетках бактерий или простейших. Активные восстановленные формы нитроимидазолов нарушают репликацию ДНК и синтез белка в микробной клетке.

В современном обществе остро обозначена проблема лечения раковых опухолей. В радиотерапии рака получил большое внимание подход, заключающийся в использовании химических сенситизаторов, которые выборочно повышают чувствительность гипоксических клеток твердых опухолей к действию излучения [3]. В качестве радиосенситизаторов были предложены различные нитросоединения, в том числе и нитроимидазолы. В ходе исследований было показано, что наиболее перспективным соединением является 2,4-динитроимидазол, т.к. он обладает хорошей радиосенситизирующей способностью в сочетании с низкой токсичностью и мутагенностью.

Динитроимидазолы (ДНИ) – ароматические соединения, которые могут существовать в качестве нескольких различных изомеров в зависимости от положения нитрогруппы (рис. 1) [4]. Каждый из изомеров обладает различными характеристиками, от которых зависят полезные свойства молекулы. Так, например, 1,4-ДНИ является менее стабильным соединением, чем 2,4-ДНИ и использование его в качестве компонента ракетного топлива будет затруднено.

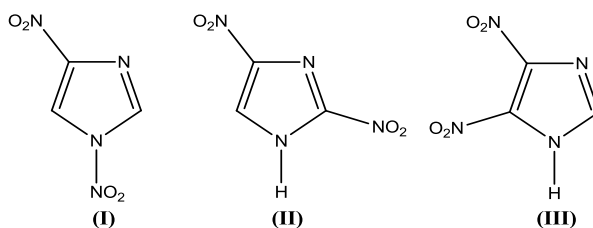


Рис. 1. Динитроимидазолы: 1,4-динитроимидазол (I), 2,4-динитроимидазол (II), 4,5-динитроимидазол (III)

На данный момент 2,4-динитроимидазол является перспективным бризантным взрывчатым веществом с высокой энергоемкостью [5]. Это соединение гораздо менее чувствительно к механическим и термическим воздействиям, чем широко используемые гексоген и октоген.

Внимание ученых так же привлекает 4,5-динитроимидазол, который является промежуточным соединением для получения эффективных препаратов, подавляющих тканевую несовместимость при пересадке органов [6]. 4,5-ДНИ, как и его изомер 2,4-ДНИ, может быть эффективным взрывчатым веществом [1].

Настоящее исследование посвящено изучению закономерностей введения второй нитрогруппы в 4(5)-нитроимидазол для создания улучшенной методики синтеза динитроимидазолов. Для выполнения поставленной задачи в качестве нитрующего агента была предложена азотнокислая соль натрия. Данный метод нитрования позволяет избежать использования дымящей азотной кислоты, при этом наблюдается гладкое протекание реакции без значительного теплового эффекта. Для определения закономерностей протекающих реакций нитрования 4(5)-нитроимидазола варьировались: температура реакционной смеси, количество нитрующего агента, концентрации используемых кислот и время выдержки реакционной массы.

В результате исследования были получены динитроимидазолы с количественным выходом, что подтверждает возможность использования нитрата натрия для введения второй нитрогруппы в имидазольное кольцо. Валидность полученных результатов подтверждалась методами ВЖХ-МС, элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Список литературы

1. Cho S. G. A computational study of imidazole, 4-nitroimidazole, 5-nitroimidazole and 4,5-dinitroimidazole / S. G. Cho, Y. G. Cheun, B. S. Park // Journal of Molecular Structure (Theochem). 1998. Vol. 432. P. 41–53.
2. Осмаловская Е. А. Нитроимидазолы в эрадикационной терапии гастродуоденальной патологии у детей // Terra Medica. 2010. № 3. С. 25–29.
3. Agrawal K. C. Potential Radiosensitizing Agents. Dinitroimidazoles / K. C. Agrawal, K. B. Bears, R. K. Sehgal // Journal of Medicinal Chemistry. 1979. Vol. 22, No 5. P. 583–586.
4. Bracuti A. J. Crystal structure of 2,4-dinitroimidazole (24DNI) / A. J. Bracuti // Journal of Chemical Crystallography. 1995. Vol. 25, No 10. P. 625–627.
5. Bulusu S., Thermal Rearrangement of 1,4-Dinitroimidazole to 2,4-Dinitroimidazole: Characterization and Investigation of the Mechanism by Mass Spectrometry and Isotope Labeling / S. Bulusu, R. Damavarapu, J. R. Autera, R. Behrens, Jr., L. M. Minier // The Journal of Physical Chemistry. 1995. Vol. 99. P. 5009–5015.
6. Ахтямова З. Г. Синтез и технология получения нитропроизводных имидазола / З. Г. Ахтямова, Г. П. Шарнин, И. П. Фалыхов, Р. Х. Фассахов, Р. З. Гильманов, А. В. Нестеров, Р. Г. Сабизяров // Российский химический журнал (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). 2006. Т. L, № 3. С. 150–151.

References

1. Cho S. G. A computational study of imidazole, 4-nitroimidazole, 5-nitroimidazole and 4,5-dinitroimidazole / S. G. Cho, Y. G. Cheun, B. S. Park // Journal of Molecular Structure (Theochem). 1998. Vol. 432. P. 41–53.
2. Osmalovskaya E. A. Nitroimidazoly v `eradikacionnoj terapii gastroduodenal'noj patologii u detej // Terra Medica. 2010. No 3. S. 25–29.
3. Agrawal K. C. Potential Radiosensitizing Agents. Dinitroimidazoles / K. C. Agrawal, K. B. Bears, R. K. Sehgal // Journal of Medicinal Chemistry. 1979. Vol. 22, No 5. P. 583–586.
4. Bracuti A. J. Crystal structure of 2,4-dinitroimidazole (24DNI) / A. J. Bracuti // Journal of Chemical Crystallography. 1995. Vol. 25, No 10. P. 625–627.
5. Bulusu S., Thermal Rearrangement of 1,4-Dinitroimidazole to 2,4-Dinitroimidazole: Characterization and Investigation of the Mechanism by Mass Spectrometry and Isotope Labeling / S. Bulusu, R. Damavarapu, J. R. Autera, R. Behrens, Jr., L. M. Minier // The Journal of Physical Chemistry. 1995. Vol. 99. P. 5009–5015.
6. Ahtyamova Z. G. Sintez i tehnologiya polucheniya nitroproduzvodnyh imidazola / Z. G. Ahtyamova, G. P. Sharnin, I. P. Falyahov, R. H. Fassahov, R. Z. Gil'manov, A. V. Nesterov, R. G. Sabizyarov // Rossijskij himicheskij zhurnal (ZhRHO im. D. I. Mendeleeva). 2006. T. L, No 3. S. 150–151.

УДК 546 (681.22+65.22)

ХАРАКТЕР ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$

Мамедов Асиф Насиб оглу, д-р хим. наук, профессор, гл. науч. сотр., Институт Катализа и Неорганической химии НАН Азербайджана, лаборатория «Халькогениды переходных металлов», AZ1143, Азербайжан, г. Баку, пр. Джавида, 113, E-mail: asif.mammadov.47@mail.ru

Бахтиярлы Ихтияр Бахрам оглу, д-р хим. наук, профессор, руководитель лаборатории, Институт Катализа и Неорганической химии НАН Азербайджана, лаборатория «Халькогениды переходных металлов», AZ1143, Азербайжан, г. Баку, пр. Джавида, 113, E-mail: ibbakhtiyarli@mail.ru

Асадов Мирсалим Миралам оглу, д-р хим. наук, профессор, руководитель лаборатории, Институт Катализа и Неорганической химии НАН Азербайджана, лаборатория «Физико-химические технологии и их моделирование», AZ1143, Азербайжан, г. Баку, пр. Джавида, 113, E-mail: mirasadov@gmail.com

Мамедов Вилаят Сабир оглу, мл. науч. сотр., Институт Катализа и Неорганической химии НАН Азербайджана, лаборатория «Халькогениды переходных металлов», AZ1143, Азербайжан, г. Баку, пр. Джавида, 113, E-mail: asif.mammadov.47@mail.ru

Гулиева Сона Алигулу гызы, канд. хим. наук, доцент Государственного Педагогического Университета Азербайджана, химический факультет, AZ1000, Азербайджан, г. Баку, пр. У.Гаджибейли, 68, E-mail: asif.mammadov.47@mail.ru

Алиева Сима Нияз гызы, инженер, Институт Катализа и Неорганической химии НАН Азербайджана, лаборатория «Халькогениды переходных металлов», AZ1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Джавида, 113, E-mail: ibbakhtiyarli@mail.ru

Актуальность работы обусловлена тем, что оксихалькогениды лантаноидов, галлия и индия представляют интерес для полупроводниковой техники, в том числе для оптоэлектроники и для выявления характера взаимодействия в смешанных системах.

Цель работы заключается в изучении взаимодействия в системе $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ для определения свойств, включая термодинамические функции образования выявленных новых фаз.

Методами исследования являлись комплексные методы физико-химического анализа ДТА, РФА, МСА, измерение микротвердости и термодинамические расчеты.

В результате исследований выявлено образование инконгруэнтно плавящихся соединений $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{Ga}_4\text{S}_7$, EuOGaS_2 , $(\text{EuO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ и твердых растворов на основе Ga_2S_3 , Eu_2O_3 и Y_2O_3 с протяженностью до 5–10 моль %. Координаты эвтектической точки в граничных двойных системах: 14 мол.% Y_2O_3 и 1320 К ($\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$); 52 мол.% Y_2O_3 и 1260 К ($\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$); 90 мол.% Ga_2S_3 и 1125 К ($\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$); в тройной системе 89 мол.% Ga_2S_3 , 6,4 мол.% Eu_2O_3 и 1090 К. Для стандартной энтропии соединений в Дж/(мол·К) получены: $S_{298}^\circ(\text{Eu}_2\text{O}_3)=162$; $S_{298}^\circ(\text{Y}_2\text{O}_3)=131$; $S_{298}^\circ(\text{Eu}_2\text{O}_3\text{Ga}_4\text{S}_7)=462,8$; $S_{298}^\circ(\text{EuOGaS}_2)=162$; $S_{298}^\circ((\text{EuO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5)=472,2$.

Ключевые слова: оксисульфиды европия, итрия, галлия, фазовая, диаграмма, энтропия.

CHARACTER OF CHEMICAL INTERACTIONS AND THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE SYSTEM $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$

Asif N. Mamedov, D.Sc., Professor, Chief Researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry NASA, laboratory “Chalcogenides transition metallies” 113, G. Javid Avenue, Baku, AZ-1134, Azerbaijan, E-mail: asif.mammadov.47@mail.ru

Ixtiyar B. Bakhtiyarli, D.Sc., Professor, Head of laboratory, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry NASA, laboratory “Chalcogenides transition metallies”, 113, G. Javid Avenue, Baku, AZ-1134, Azerbaijan, E-mail: ibbakhtiyarli@mail.ru

Mirsalim M. Asadov, D.Sc., Professor, Head of laboratory, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry NASA, laboratory “Physico-chemical technology and their modeling”, 113, G. Javid Avenue, Baku, AZ-1134, Azerbaijan E-mail: mirasadov@gmail.com

Vilayat S. Mamedov, Junior Researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry NASA, laboratory “Chalcogenides transition metallies”, 113, G. Javid Avenue, Baku, AZ-1134, Azerbaijan, E-mail: asif.mammadov.47@mail.ru

Sona A. Quliyeva, Ph.D., Associate Professor of General and Inorganic Chemistry department, Baku State Pedagogical University, chemical faculty, 68, U. Hajibeyli Avenue, Baku, AZ1000, Azerbaijan, E-mail: asif.mammadov.47@mail.ru

Sima N. Aliyeva, engineer, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry NASA, laboratory “Chalcogenides transition metallies” 113, G. Javid Avenue, Baku, AZ-1134, Azerbaijan, E-mail: ibbakhtiyarli@mail.ru

The relevance of the work is due to the fact that oxychalcogenides lanthanides, gallium and indium are of interest for the semiconductor technology, as well as for optoelectronics and for identifying the character of chemical interactions in the mixed systems.

The main aim of the study is investigation of the interaction in the system $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ for determination the properties, including the thermodynamic functions of new identified phases.

The methods used in the study are complex methods of physicochemical analysis of DTA, XRD, MSA, measuring the microhardness and thermodynamic calculations.

The results: revealed the formation of incongruent melting compounds $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{Ga}_4\text{S}_7$, EuOGaS_2 , $(\text{EuO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ and solid solutions based on Ga_2S_3 , Eu_2O_3 , Y_2O_3 with a length of up to 5 ÷ 10 mol%. The coordinates of the eutectic point in the boundary binary systems are 14 mol.% Y_2O_3 and 1320 K ($\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$); 52 mol.% Y_2O_3 and 1260 K ($\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$); 90 mol.% Ga_2S_3 and 1125 K ($\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$); in the ternary system 89 mol.% Ga_2S_3 , 6,4 mol.% Eu_2O_3 and

1090 K. For standard entropy of compounds in J/(mol·K) there were obtained: $S_{298}^{\circ}(\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S})=162$; $S_{298}^{\circ}(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})=131$; $S_{298}^{\circ}(\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Ga}_4\text{S}_7)=462,8$; $S_{298}^{\circ}(\text{EuOGaS}_2)=162$; $S_{298}^{\circ}((\text{EuO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5)=472,2$.

Key words: europium, ittrium, gallium oxysulphides, phase diagram, entropy.

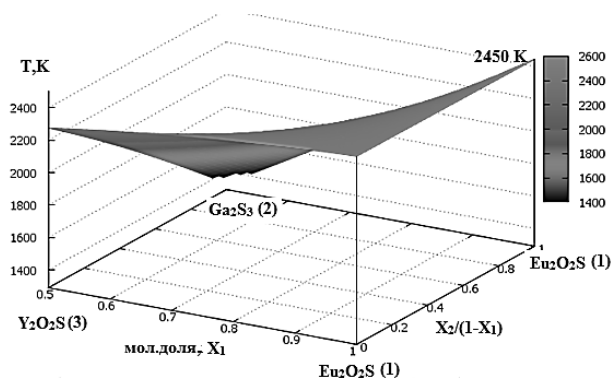
Оксисульфиды, допированные редкоземельными элементами, представляют большой интерес для создания люминесцентных материалов [1–2]. В то же время оксисульфиды РЗЭ, галлия, индия и их твердые растворы со сложным взаимодействием компонентов представляют научный интерес. Кинетика образования $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ в растворе изучено в работе [3]. Фазовую диаграмму квазибинарной системы $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ определили в работе [4]. В данной работе представляем результаты исследования тройной системы $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_2\text{S} - \text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, также уточненные координаты эвтектик двойных граничных систем.

Экспериментальная часть и результаты. Образцы синтезировали из стехиометрических количеств Ga_2S_3 , $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ заводского производства. Шихту, состоящую из Ga_2S_3 , $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ растирали в порошок и после перемешивания прессовали под давлением 1,5 ГПа. Синтез проводили в однотемпературной печи при 1425 K в течение 10 ч. Для достижения равновесного состояния и получения однородных твердых растворов образцы отжигали в течение 600 ч. Отожженные образцы исследовали методами ДТА (использована система синхронного термического анализа STA 429CD фирмы NETZSCH Германия), РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker), МСА (МБИ-6), а также измерением микротвердости (микротвердомер ПМТ-3) и плотности. Плотность сплавов определяли пикнометрическим методом при 295 K, используя в качестве наполнителя толуол.

В результате исследований выявлено образование инконгруэнтно плавящихся соединений $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Ga}_4\text{S}_7$, EuOGaS_2 , $(\text{EuO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ и твердых растворов на основе Ga_2S_3 , $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ с протяженностью до 5–10 моль %. Координаты эвтектической точки в граничных двойных системах: 14 мол.% $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ и 1320 K ($\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$); 52 мол.% $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ и 1260 K ($\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S} - \text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$); 90 мол.% Ga_2S_3 и 1125 K ($\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$); в тройной системе 89 мол.% Ga_2S_3 , 6,4 мол.% $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ и 1090 K.

Термодинамические расчеты. Термодинамические функции соединений определены по расчетной методике, описанной в монографии [5]. Стандартная энтропия вычислена двумя методами. Первый метод основывается на квантовые представления с использованием характеристических температур Дебая. Второй метод основывается на использовании энтропийных инкрементов компонентов соединения. Впервые определены стандартные энтропии (Дж/мол·К) соединений: $S_{298}^{\circ}(\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Ga}_4\text{S}_7) = 462,8$; $S_{298}^{\circ}(\text{EuOGaS}_2) = 162$; $S_{298}^{\circ}((\text{EuO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5) = 472,2$. Далее были определены энтальпии образования и свободные энергии образования соединений.

Получены уравнения для 3D визуализации поверхности кристаллизации $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ по программе grafikus.ru/plot3d:



Список литературы

1. Van den Eeckhout K. Persistent Luminescence in Eu^{2+} -Doped Compounds / K. Van den Eeckhout, P. F. Smet, D. Poelman // A Review Materials. 2010. Vol. 3, Is. 4. P. 2536–2566
2. Заявка Англия №041029844, 28.06.2004. Люминофор из активированного редкоземельным элементом оксисульфида Lu.
3. Андреев О.В., Сальникова Е.И., Якупов А.А. Кинетика образования $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ при обработке сульфата в потоке водорода // Вестник ТюмГУ. 2009. № 6. С. 263–267.
4. Бахтиярлы И.Б., Мамедов В.С., Мамедов А.Н. Взаимодействие в системе $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--Y}_2\text{O}_2\text{S}$.// Журнал неорганической химии. 2009. Т. 54. № 9. С.1–3
5. Мамедов А.Н. Термодинамика систем с немолькулярными соединениями. Lambert Akademic Publishing (LAP), Saarbrücken, Germany 2015. 125 с.

References

1. Van den Eeckhout K. Persistent Luminescence in Eu^{2+} -Doped Compounds / K. Van den Eeckhout, P. F. Smet, D. Poelman // A Review Materials. 2010. Vol. 3, Is.4. P. 2536–2566
2. Zayavka Angliya №041029844, 28.06.2004. Lyuminoфор iz aktivirovannogo redkozemel'nyy `elementom oksisul'fida Lu.
3. Andreev O.V., Sal'nikova E.I., Yakupov A.A. Kinetika obrazovaniya $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ pri obrabotke sul'fata v potoke vodoroda // Vestnik TyumGU. 2009. No 6. S. 263–267.
4. Bahtiyarly I.B., Mamedov V.S., Mamedov A.N. Vzaimodejstvie v sisteme $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--Y}_2\text{O}_2\text{S}$.// Zhurnal neorganicheskoy himii. 2009. T. 54. No 9. S. 1–3
5. Mamedov A.N. Termodinamika sistem s nemolekulyarnymi soedineniyami. Lambert Akademic Publishing (LAP), Saarbrücken, Germany 2015. 125 s.

УДК 546.62.544.778.4:542.943:543.573

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКСИДОВ-ГИДРОСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ПОДВЕРГШИХСЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Мамонтов Григорий Владимирович, канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии, ст. науч. сотр. Лаборатории каталитических исследований, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: grigoriymamontov@mail.ru

Зыкова Анна Петровна, мл. науч. сотр. Лаборатории каталитических исследований, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: zyковаap@mail.ru

Ливанова Алеся Витальевна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: truelivanova@mail.ru

В работе исследованы физико-химические характеристики оксидов-гидроксидов алюминия, полученных гидротермальным синтезом нанопорошка алюминия. Установлено, что оксиды-гидроксиды алюминия представляют собой агрегаты различной формы, состоящие из более мелких частиц. По результатам термической обработки в диапазоне температур от 150–1300 °С установлено, что при $T_{\text{т.о.}} = 400^\circ\text{C}$ формируется состав $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al, обладающий наилучшими характеристиками по сравнению с остальными образцами: $S_{\text{уд}} = 328 \pm 16 \text{ м}^2/\text{г}$, однородные по размеру поры 2,5–10 нм.

Ключевые слова: нанопорошок алюминия, гидротермальный синтез, оксиды-гидроксиды алюминия, термообработка, фазовый состав, площадь удельной поверхности, размер пор.

RESEARCH OF THE PHYSIC-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE OXIDES-HYDROXIDES OF ALUMINIUM WHICH UNDERWENT THERMAL TREATMENT

Grigoriy V. Mamontov, Ph.D., Associate Professor of Department Physical and Colloidal Chemistry, senior researcher Laboratory of Catalytic Research, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: grigoriymamontov@mail.ru

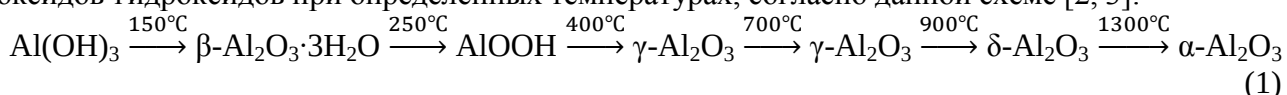
Anna P. Zykova, Junior Researcher of the Laboratory of Catalytic Research, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: zykovaap@mail.ru

Alesya V. Livanova, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: truelivanova@mail.ru

We studied the physic-chemical characteristics of the oxides-hydroxides of aluminum prepared by hydrothermal synthesis of aluminum nanopowder. Oxides-hydroxides of aluminum are aggregates of different shapes, consisting of smaller particles. According to the results of thermal treatment in the temperature range of 150–1300 °C is established that $T_{t.t.} = 400$ °C a composition of γ - Al_2O_3 , Al, which has best characteristics as compared with other samples: $S_{sur} = 328 \pm 16$ m² / g, uniformly sized pores 2,5–10 nm.

Key words: aluminum nanopowder, hydrothermal synthesis, oxides-hydroxides of aluminum, thermal treatment, phase composition, surface area, pore size.

Введение. Оксид алюминия обладает уникальными свойствами, поэтому его применяют в разных областях производства, в частности, в качестве носителей катализаторов для переработки углеводородного сырья [1]. Однако, катализаторы, получаемые традиционными способами, имеют ряд недостатков: нестабильность фазового состава при использовании, неоднородность структуры, широкое распределение пор по размерам, которые приводят к снижению эффективности процесса и др. Принципиально новым подходом является получение алюмооксидных носителей гидротермальным синтезом нанопорошка алюминия. Полученные таким способом оксиды-гидроксиды алюминия имеют большую площадь удельной поверхности ($S_{уд} \sim 240\text{--}330$ м²/г), что представляет интерес для использования их в качестве носителей катализаторов. Свойства оксидов алюминия определяются структурными особенностями многочисленных модификаций, которые получают при дегидратации оксидов-гидроксидов при определенных температурах, согласно данной схеме [2, 3]:



Поэтому целью работы являлось исследование влияния термической обработки на физико-химические характеристики оксидов-гидроксидов алюминия, полученных гидротермальным синтезом нанопорошка алюминия.

Материалы и методы исследования. В работе использовали нанопорошок алюминия, полученный электрическим взрывом проводников компанией ЗАО «Новосибирские наноматериалы» (г. Новосибирск). Оксиды-гидроксиды алюминия получали гидротермальным синтезом нанопорошка алюминия по методике, представленной в работе [4]. Термическую обработку оксидов-гидроксидов алюминия проводили согласно уравнению (1). Фазовый состав оксидов-гидроксидов определяли с использованием рентгенофазового анализа (РФА) (ТГУ, г. Томск), морфологические характеристики исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) (МИСиС, г. Москва). Площадь удельной поверхности и пористость исследуемых образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (ТГУ, г. Томск).

Результаты и их обсуждение. По данным РЭМ оксиды-гидроксиды алюминия, полученные гидротермальным синтезом нанопорошка алюминия, представляют собой различные по размеру агрегаты, состоящие из более мелких частиц ($d_{cp} \sim 4$ мкм) различной формы с ярко выраженной текстурой (рис. 1, а). Оксиды-гидроксиды алюминия имеют

$S_{уд} = 245 \pm 12 \text{ м}^2/\text{г}$. Установлено, что в структуре наблюдается нормальное распределение пор по размерам в интервале 4–17 нм. По результатам РФА оксиды-гидроксиды алюминия представляют собой смесь бемита $\text{AlO}(\text{OH})$, байерита $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ и металлический Al (рис. 1, б) с объемными долями: 38,92 %, 16,06 % и 45,02 % соответственно.

По результатам термической обработки было установлено, что синтезированные образцы претерпевают ряд фазовых превращений согласно уравнению (1). По данным РФА установлен фазовый состав полученных соединений на каждом этапе реакции (табл.). Помимо указанных фаз в образце были обнаружены и другие вещества. Алюминий присутствует в каждом образце, что говорит о его неполном окислении. Выявлено, что наиболее оптимальный фазовый состав имеют образцы Al-3, Al-4, Al-5, Al-6, Al-7 с разным процентным содержанием компонентов.

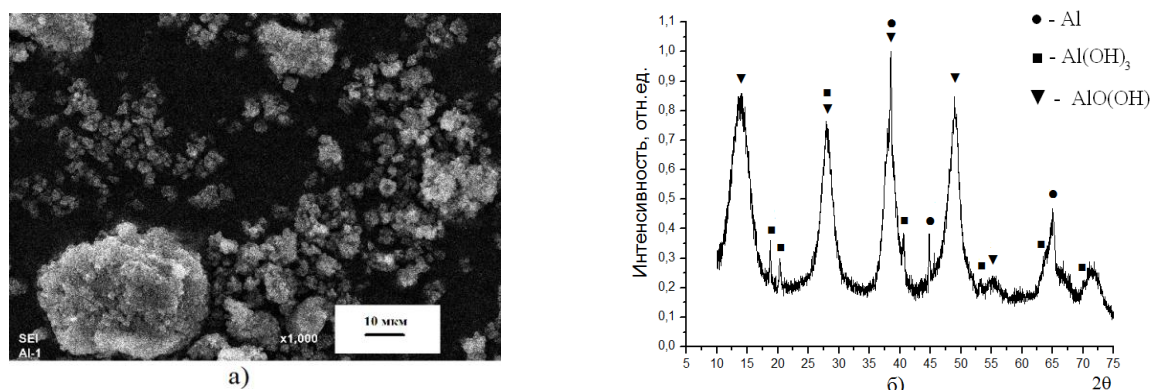


Рис. 1. Оксиды-гидроксиды алюминия: а – РЭМ-изображение; б – рентгенограмма

Данные рентгенофазового анализа

Образец, $T_{\text{т.о.}}^*$	Фаза	Название	Объемная доля, %
Al-0	Al	алюминий	100
Al-1	$\text{AlO}(\text{OH})$	бемит	38,9
	$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$	байерит	16,1
	Al	алюминий	45,0
Al-2 _{150°C}	$\text{AlO}(\text{OH})$	бемит	39,5
	Al	алюминий	46,1
	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	оксигидроксид алюминия	14,4
Al-3 _{250°C}	$\text{AlO}(\text{OH})$	бемит	47,2
	Al	алюминий	52,8
Al-4 _{400°C}	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	оксид алюминия	35,9
	Al	алюминий	64,1
Al-5 _{700°C}	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	оксид алюминия	42,8
	Al	алюминий	57,2
Al-6 _{900°C}	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	оксид алюминия	41,7
	Al	алюминий	58,3
Al-7 _{1300°C}	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	оксид алюминия	95,2
	Al	алюминий	4,8

* – температура термической обработки

Термическая обработка повлияла на $S_{уд}$ и пористость полученных образцов. Для образца Al-4, температура прокаливания которого 400 °С, наблюдается максимальное значение $S_{уд} = 328 \pm 16 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 2). При дальнейшем повышении Т.т.о. $S_{уд}$ уменьшается до значения $6,0 \pm 0,3 \text{ м}^2/\text{г}$ (образец Al-7). Интервал распределения пор по размерам оксидов-гидроксидов изменяется с Т.т.о. (рис. 3). Обнаружено, что во всех образцах поры имеют нормальное распределение и лежат в узком интервале 2,5–10 нм: Al-1, Al-2, Al-3 и Al-4; и в

интервале 2,5–20 нм для образца Al-5, Al-6; образец Al-7 имеет в своей структуре поры размером менее ~5 нм.

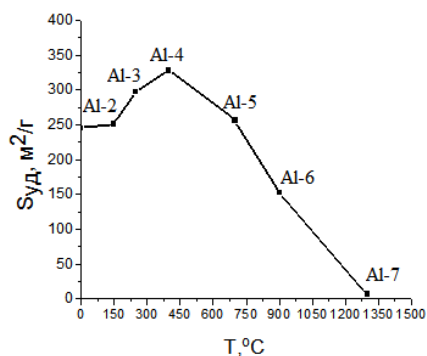


Рис. 2. Зависимость величины $S_{уд}$ от $T_{то}$.

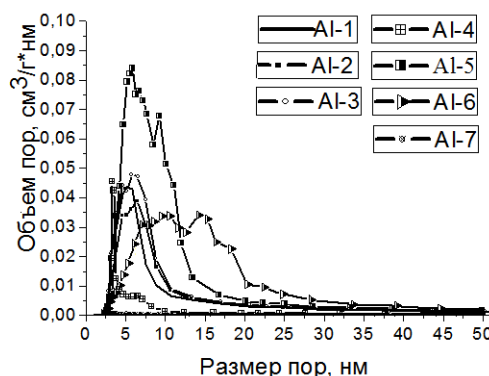


Рис. 3. Распределение пор по размерам

Таким образом, установлено, что образец Al-4 имеет наиболее оптимальные характеристики структуры, т.е. наблюдается максимальное значение $S_{уд}$, которое составляет $328 \pm 16 \text{ м}^2/\text{г}$, распределение пор по размерам лежит в интервале 2,5÷10 нм. Полученный набор характеристик для образца Al-4 позволяет их использовать в качестве носителей катализаторов. За счет высокой удельной поверхности и однородных по размеру пор возможно равномерное нанесение и распределение активных элементов, которое планируется в дальнейшей работе.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (контракт № 14.578.21.0028).

Список литературы

1. Иванова А.С. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства // Промышленный катализ в лекциях. Калвис. М.: 2009. № 8. С. 7–9.
2. Э.М. Мороз, Успехи химии. 2011. Т. 80, №4. С. 315–334.
3. Ильин А.П., Громов А.А. Окисление сверхтонких порошков алюминия и бора. Томск: ТПУ. С.131.
4. Годымчук А.Ю., Ильин А.П., Астанкова А.П. Окисление нанопорошка алюминия в жидкой воде при нагревании // Известия ТПУ. 2007. Т. 310. №1.

References

1. Ivanova A.S. Oksid alyuminiya: primeneniye, sposoby polucheniya, struktura i kislotno-osnovnye svoystva // Promyshlennyy kataliz v lekciyah. Kalvis. M.: 2009. No 8. S. 7–9.
2. E.M. Moroz, Uspеhi himii. 2011. T. 80, No 4. S. 315–334.
3. Il'in A.P., Gromov A.A. Okisleniye sverhtonkih poroshkov alyuminiya i bora. Tomsk: TPU. S.131.
4. Godymchuk A.Yu., Il'in A.P., Astankova A.P. Okisleniye nanoporoshka alyuminiya v zhidkoj vode pri nagrevanii // Izvestiya TPU. 2007. T. 310. No 1.

УДК 54.055

ПОЛУЧЕНИЕ БИОАКТИВНЫХ ПОРОШКОВ И ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Медков Михаил Азарьевич, д-р хим. наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии ДВО РАН, лаборатория Переработки минерального сырья, 690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку, 159, E-mail: medkov@ich.dvo.ru

Грищенко Дина Николаевна, канд. хим. наук, науч. сотр., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии ДВО РАН, лаборатория Переработки минерального сырья, 690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку, 159, E-mail: grishchenko@ich.dvo.ru

Актуальность работы. Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений современного медицинского материаловедения является создание имплантов для замены поврежденных участков костной ткани. Для костного эндопротезирования используют прочную пористую биоинертную керамику, которую пропитывают шихтой для повышения ее биосовместимости. В то же время использование шихты, содержащей твердые компоненты, приводит к тому, что при получении стеклокерамических покрытий на пористых биоинертных имплантатах шихта или не проникает в поры, или закрывает их. Метод пиролиза органических растворов для получения покрытий различного состава имеет преимущества перед методом их получения из водных растворов, т.к. позволяет избежать дробной кристаллизации при упаривании, а также перед золь-гель методом, поскольку истинные растворы легче проникают в поры биоинертных носителей.

Цель работы заключалась в исследовании возможности формирования биоактивных порошков, а также покрытий на биоинертных подложках методом пиролиза органических растворов.

Методы исследования. Метод пиролиза органических растворов, рентгенофазовый анализ, метод сканирующей электронной микроскопии.

Результаты. Методом пиролиза раствора олеата кальция в трибутилфосфате получены низкоразмерные порошки и покрытия из гидроксиапатита, допированного примесями, являющимися неотъемлемой частью костной ткани. Кроме того, получены биостекла различного состава из органических растворов, содержащих кальций, кремний, натрий и фосфор. Метод позволяет создавать на пористых материалах тонкие биоактивные слои, повторяющие форму пор носителя. Покрытия перспективны для повышения биосовместимости материалов, применяемых в эндопротезировании.

Ключевые слова: биоактивные покрытия, пиролиз, биостекло, фосфаты кальция, гидроксиапатит.

PREPARATION OF BIOACTIVE POWDERS AND COATINGS BY PYROLYSIS OF ORGANIC SOLUTIONS

Mikhail A. Medkov, D.Sc, Professor, Head of laboratory of mineral raw materials processing, Institute of Chemistry, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, 159, Stoletiya Vladivostoka Avenue, Vladivostok, 690022, Russia, E-mail: medkov@ich.dvo.ru

Dina N. Grishchenko, Ph.D., Researcher, laboratory of mineral raw materials processing, Institute of Chemistry, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, 159, Stoletiya Vladivostoka Avenue, Vladivostok, 690022, Russia, E-mail: grishchenko@ich.dvo.ru

Relevance of the work. Creation of implants for substitution of affected areas of bone tissue is one of the most intensively developing directions of the modern medical material science. For bone prosthesis, strong bioinert ceramics is used. It is impregnated with a special mixture improving its biocompatibility. However, use of such mixture results in the fact that in the case of obtaining glass-ceramic coatings on porous bioinert implants the mixture either does not penetrate into the pores or closes them. Pyrolysis of organic solutions for obtaining various coatings has some preferences to their obtaining from aqueous solutions because it lets to avoid fractional crystallization in the process of evaporation as well as to the sol-gel method since true solutions easier penetrate into the pores of bioinert supports.

The main aim of the study consisted in investigation of perspectives to form bioactive powders and coatings on bioinert supports by pyrolysis organic solutions.

The methods used in the study. Pyrolysis of organic solutions, X-ray analysis, scanning electron microscopy.

The results. Low-sized powders and coatings of hydroxyapatite doped with impurities which are an integral part of the bone tissue were prepared by pyrolysis of calcium oleinate solution in tributylphosphate. Moreover, bioglasses of various compositions were obtained from organic solutions containing calcium, silicon, sodium, and phosphorus. The method lets to create thin bioactive layers on porous materials which copy the shape of the support pores. Such coatings are promising for improvement of biocompatibility of materials for endoprosthesis.

Key words: bioactive coatings, bioglass, calcium phosphates, hydroxyapatite, pyrolysis.

В последние десятилетия во всем мире ведутся поиски биосовместимых материалов с целью использования их в травматологии, ортопедии и стоматологии. Среди большого количества предлагаемых материалов наиболее перспективными являются материалы на основе фосфатов кальция, поскольку они наиболее близки к минеральной составляющей костной ткани [1].

Как было показано в [2], наиболее удобным методом получения нанодисперсных порошков гидроксиапатита и других фосфатов кальция является пиролиз органических растворов, содержащих карбоксилаты кальция и трибутилфосфат (ТБФ) с заданным соотношением ТБФ:Са. В качестве растворителей карбоксилатов кальция, например, олеата кальция и ТБФ могут быть использованы толуол, скипидар и др. В зависимости от соотношения ТБФ:Са в органическом растворителе возможно получение различных фосфатов, таких как трикальциевый фосфат, пирофосфат кальция, гидроксиапатит. Кроме того, этот метод позволяет получать частично замещенный гидроксиапатит, в частности на карбонато-группу, а также вводить в виде фосфатов допирующие элементы, такие как магний, стронций, цинк, медь, железо и другие металлы. Методом пиролиза раствора олеата кальция в ТБФ получены порошки гидроксиапатита с размером частиц около 100 нм, т. е. достаточно близкими к костным кристаллам, которые имеют форму уплощенных призм размером 60x20x5 нм. Продемонстрирована возможность получения покрытий из гидроксиапатита на различных керамических материалах. Установлено, что при пиролизе раствора олеата стронция в ТБФ образуется соединение состава $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, изотипное гидроксиапатиту, что позволяет получать материалы на основе гидроксиапатита, в которых часть атомов кальция замещена на стронций. Это открывает перспективы для получения материалов на основе гидроксиапатита с улучшенной остеоинтеграцией.

Важную роль в составе биологического гидроксиапатита играют неорганические компоненты, в частности катионы натрия, стронция, меди, цинка и анионы фтора, карбоната и хлора. Известно, что эти элементы влияют на такие характеристики костного минерала, как кристалличность, поведение при разрушении и механические свойства. Описаны также биологические эффекты неорганических соединений, влияющие на процессы, связанные с образованием кости, важные для терапии болезней и разрушения костей [3,4]. Для допирования гидроксиапатита этими металлами, как и в случае со стронцием, достаточно вводить необходимые количества растворов олеатов этих металлов с ТБФ в растворы кальция с последующим их пиролизом.

При создании имплантов, заменяющих костную ткань, применяют формирование биоактивных стеклокерамических покрытий на носителях из более прочных материалов. В настоящее время для формирования таких покрытий применяется ряд методов: магнетронное напыление, золь-гель метод, паровое и ионно-плазменное осаждение [5–7]. Мы предлагаем использовать метод формирования стеклокерамических покрытий на биоинертных подложках непосредственно из органического раствора [8]. Для получения биостекол в качестве прекурсора удобнее использовать растворы, содержащие тетраэтоксисилан, трибутилфосфат, олеат натрия и олеат кальция в органическом растворителе, например, в скипидаре. Такие растворы, в отличие от шихты или золя, легко проникают в любые поры, а при обжиге образуют тонкие пленки, повторяющие форму пор биоинертного носителя. Варьируя состав, можно изменять биоактивность стекол и их резорбируемость. Кроме того, метод позволяет формировать многослойные покрытия, что обеспечит выполнение медико-технических требований, предъявляемых к покрытиям на имплантах для хирургии: изменяя количество слоев, можно влиять на толщину конечного биопокрытия на импланте.

Метод пиролиза органических растворов, на наш взгляд, является универсальным для получения материалов на основе гидроксиапатита, допированного необходимыми металлами и формирования стеклокерамических покрытий на биоинертных подложках. Метод не требует использования сложного дорогостоящего оборудования.

Список литературы

1. Dorozhkin V. Bioceramics of calcium orthophosphates. // *Biomaterials*. 2010. 31. P. 1465–1485.
2. Medkov M.A. Synthesis of nanosized powders and coatings of calcium phosphates. /M.A. Medkov, D.N. Grishchenko, N.I. Steblevskaya, I.V. Malyshev, V.S. Rudnev, V.G. Kuryavii. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2012. Vol. 46, No 5. P. 541–545.

3. Liang Yang. The effects of inorganic additives to calcium phosphate on in vitro behavior of osteoblasts and osteoclasts. /Yang, Liang and Perez-Amodio, Soledad and Barrere-de Groot, Florence Y.F. and Everts, Vincent and Blitterswijk, Clemens A. van and Habibovic, Pamela. // Biomaterials. 2010. Vol. 31, No 11, P. 2976–2989.
4. Hanifi A. Effect of strontium ions substitution on gene delivery related properties of calcium phosphate nanoparticles. / A.Hanifi, M. H.Fathi, H. Mir Mohammad Sadeghi // J Mater Sci: Mater Med. 2010. Vol. 21. P. 2601–2609.
5. Sun L. Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. / L. Sun, C.C. Berndt, K.A. Gross, A.Kucuk // J. Biomed. Mater. Res. 2001. Vol. 58, No 5. P. 570–592.
6. Nelea V. Hydroxyapatite thin films grown by pulsed laser deposition and radio-frequency magnetron sputtering: comparative study. / V. Nelea, C. Morosanu, M.Iliescu, I.N. Mihailescu // Appl. Surf. Sci. 2004. Vol. 228, No 1–4. P. 346–356.
7. Pichugin V.F. The preparation of calcium phosphate coatings on titanium and nickel-titanium by rf-magnetron-sputtered deposition: Composition, structure and micromechanical properties. / V.F.Pichugin, R.A.Surmenev, E.V. Shesterikov, et al. // Surf. Coat. Tech. 2008. Vol. 202. P. 3913–3920.
8. Medkov M.A. Formation of Glass-Ceramic Coatings on Bioinert Substrates. / M.A. Medkov, D.N. Grishchenko, V.S. Rudnev, V.G. Kuryavyy, P.S. Gordienko. // Glass and Ceramics. 2014. Vol. 70, Is. 11–12. P. 417–421.

УДК 547.537.9

СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ МАЛОНОВОЙ И ДИХЛОРУКСУНОЙ КИСЛОТ

Мифтахов Мансур Сагарьярович, д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторией синтеза низкомолекулярных биорегуляторов, Институт органической химии УНЦ РАН 450054, Россия
г. Уфа, проспект Октября, 71, E-mail: bioreg@anrb.ru

Биглова Юлия Николаевна, канд. хим. наук, доцент кафедры физической химии и химической экологии, Башкирский государственный университет, химический факультет, 450076, Россия, г. Уфа,
ул. Заки Валиди, 32, E-mail: bn.yulya@mail.ru

Торосян Седа Арамовна, канд. хим. наук, науч. сотр., Институт органической химии УНЦ РАН
450054, Россия г. Уфа, проспект Октября, 71, E-mail: sedat@mail.ru

Михеев Владимир Владимирович, аспирант, Башкирский государственный университет,
химический факультет, 450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, E-mail: demvlad2008@yandex.ru

Актуальность работы обусловлена тем, что функционализированные фуллерены представляют интерес в качестве электроноакцепторных материалов в объемно-гетеропереходного типа преобразователях солнечной энергии в электрическую.

Цель работы заключалась в создании новых производных фуллерена C_{60} с удлиненными липофильными алкильными цепями на основе производных малоновой и дихлоруксусной кислот.

Методы исследования: ЯМР ^1H , ^{13}C , масс-спектрометрия.

Результаты: синтезированы блоки (I–IV) по классической схеме Бингеля-Хирша циклопропанированием C_{60} СН-кислотами (V–VIII).

Ключевые слова: фуллерен C_{60} , реакция Бингеля-Хирша, преобразователи солнечной энергии.

SYNTHESIS OF AMPHIPHILIC FULLERENES BASED ON THE DERIVATIVES OF MALONIC AND DICHLOROACETIC ACIDS

Mansur S. Miftahov, D.Sc., Professor, Head of the laboratory synthesis of low-molecular bioregulators,
Institute of organic chemistry Ufa scientific center of RAS, 71, October Avenue, Ufa, 450054, Russia,
E-mail: bioreg@anrb.ru

Yulia N. Biglova, Ph.D., Associate Professor, Bashkir State University, Department of chemistry, 32, Zaki
Validi Street, Ufa, 450076, Russia, E-mail: bn.yulya@mail.ru

Seda A. Torosyan, Ph.D., Researcher, Institute of organic chemistry Ufa scientific center of RAS, 71,
October Avenue, Ufa, 450054, Russia, E-mail: sedat@mail.ru

Vladimir V. Mikheev, postgraduate student, Bashkir State University, Department of chemistry, 32, Zaki Validi Street, Ufa, 450076, Russia, E-mail: demvlad2008@yandex.ru

Relevance of the work due to the fact that the functionalized fullerenes are of interest as electron acceptor materials in bulk-heterojunction type converters of solar energy into electricity.

The main aim of the study was to create new derivatives of C_{60} with long lipophilic alkyl chains based on derivatives of malonic and dichloroacetic acid.

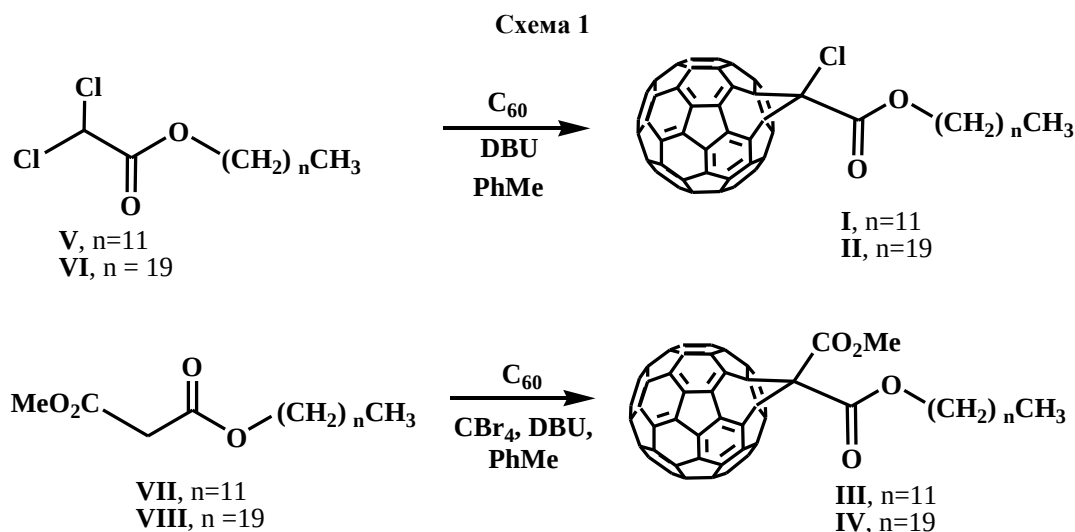
The methods used in the study: ^1H , ^{13}C NMR, mass spectrometry.

The results: synthesized blocks (**I–IV**) according to the classical scheme of Bingel-Hirsch by cyclopropanation C_{60} CH-acids (**V–VIII**).

Key words: fullerene C_{60} , the reaction of Bingel-Hirsch, solar energy converters.

Функционализированные фуллерены интересны в качестве электроноакцепторных материалов в объемно-гетеропереходного типа преобразователях солнечной энергии в электрическую [1–3]. В данных устройствах поглощение света и разделение зарядов происходит в бинарных пленках с полимерным донором и фуллереновым акцептором. При этом усиление поверхностных контактов между донором и акцептором однозначно положительно влияет на эффективность преобразования света.

В данной работе мы описываем синтез блоков **I–IV** по классической схеме Бингеля-Хирша [4] циклопропанированием C_{60} СН-кислотами **V–VIII**, полученными ацилированием додецилового и арахинового спиртов хлорангидридами дихлоруксусной и метилмалоновой кислот (схема 1). Реакции циклопропанирования C_{60} с участием эквимольных количеств реагентов протекали в течение 30–40 мин, приводя, с выходами более 50 %, к метанофуллеренам **I–IV**.



Спектральные данные **I–IV** сходны. В спектре ЯМР ^{13}C **IV** фуллереновые sp^2 -углероды представлены 17 сигналами, из них сигналы при 143,02 м.д. и 145,19 м.д. удвоенной интенсивности, sp^3 -углерод резонирует сигнал при 71,54 м.д., а мостиковому sp^3 -углероду циклопропана принадлежит сигнал при 52,17 м.д. В ИК-спектре фуллереновому ядру соответствуют поглощения при 526, 1186 и 1429 cm^{-1} , поглощение карбонила наблюдается при 1747 cm^{-1} . В масс-спектре (MALDI-TOF) имеется молекулярный ион: 1116,513 (M^+), $C_{84}H_{44}O_4$. Вычислено: 1116,2464.

Как видно из структур, соединения **I–IV** содержат длинные алкильные боковые цепи, связанные с фуллереновым ядром сочлененной циклопропилкарбоксилатной субъединицей. Такая, подобная поверхностно-активным веществам (ПАВ), структурная конфигурация должна обеспечивать некоторую амфифильность молекул (липофильная алкановая часть и липофобная фуллереновая «головка»). Как известно, растворимость фуллерена в типовых

растворителях (толуол, хлороформ, хлористый метилен, бензол) низка, ряд производных, в том числе **I–IV**, хорошо растворимы в указанных растворителях. Тем не менее при приготовлении пленок на базе соединений **I–IV** на границе «воздух-органический растворитель» возможно «выталкивание» липофобной фуллереновой «головки» из органического растворителя и достижение упорядоченной ориентации молекул, как показано на рис. 1.

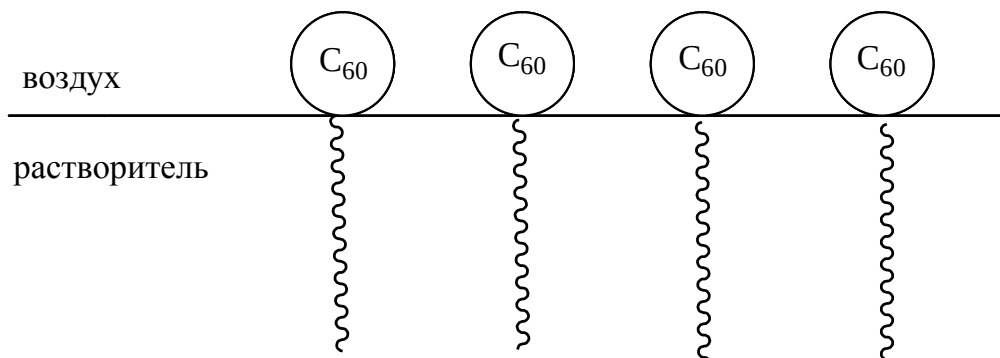


Рис.1 Распределение «амфифильных» фуллеренов а границе «воздух-растворитель»

В отличие от пленок Ленгмюра-Блоджетт, где пленкообразование происходит на водной поверхности, в данном случае среда – органический растворитель, в которой соединения (**I–IV**) должны иметь слабую растворимость. Здесь очевидна необходимость проведения работ по подбору растворителей (или их смесей). Таким образом, на границе «воздух-органический растворитель» возможно достижение условий практически монослойного пленкообразования. При достижении определенных положительных результатов открываются перспективы нанесения упорядоченных фуллереновых слоев в полимерные пленки донора (например, РЗНТ) и достижения желаемого усиления эффективности в преобразовании света.

Выводы:

- 1) синтезированы новые производные фуллерена C_{60} (**I–IV**) с удлинёнными липофильными алкильными цепями на основе производных малоновой и дихлоруксусной кислот в условиях классической реакции Бингеля-Хирша;
- 2) идентифицированы структуры полученных аддуктов (**I–IV**) методами ЯМР ^1H , ^{13}C , масс-спектрометрии.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ: «Метанофуллерены: синтез, свойства и (со)полимеризация с виниловыми мономерами» № 14-03-31610 мол. а. 2014-2015 г.г. и «Солнечные элементы на основе сопряженных органических наноматериалов» № 14-02-97008 р. поволжье. а. 2014-2016 г.г.

Список литературы

1. Chen Y.-J. g. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications / Y.-J. g Chen, S.-H. Yang, C.-S. Hsu // Chem. Rev. 2009. Vol. 109. P. 5868–5923.
2. Coughlin J. E. Design and Synthesis of Molecular Donors for Solution-Processed High-Efficiency Organic Solar Cells / J. E. Coughlin, Z. B. Henson, G. C. Welch, G. C. Bazan // Acc. Chem. Res. 2014. Vol. 47. P. 257–270.
3. Bujak P. Polymers for electronics and spintronics / P. Bujak, I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska, V. Maurel, I. Wielgus, A. Pron // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42. P. 8895–8999.
4. Bingel C. Cyclopropanation of fullerenes // Chem. Ber. 1993. Vol. 126. P. 1957–1959.

УДК УДК: 621.794:541.67

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНАТА БАРИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДАМИ И УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Минакова Тамара Сергеевна, канд. хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

Сычев Максим Максимович, д-р техн. наук, доцент, заведующий кафедрой, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра теоретических основ материаловедения, 190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26, E-mail: msychoy@yahoo.com

Мякин Сергей Владимирович, канд. хим. наук, доцент Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) кафедра теоретических основ материаловедения, 190013, Россия г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26, E-mail: sergey_mjakin@mail.ru

Фролкина Ксения Андреевна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: frolokina_ksenya@mail.ru

Актуальность работы: обусловлена тем, что полимерно-неорганические композиты находят широкое применение в различных областях техники благодаря сочетанию свойств полимера и функционального наполнителя. Среди современных полимерных материалов выделяют цианэтиловые эфиры поливинилового спирта (ЦЭПС). Композиты на основе наполнителя титаната бария и полимерной матрицы (ЦЭПС) в настоящее время применяют в электролюминесцентных источниках света.

Цель работы заключалась в изучении возможности улучшения характеристик диэлектрических материалов за счет модифицирования поверхностного слоя наполнителя BaTiO_3 оксидами Si, Ta, Mg, шунгитом для улучшения его совместимости с полимерной матрицей.

Методы исследования: РЭМ, pH-метрия, метод адсорбции индикаторов.

Результаты. Получены композиты на основе ЦЭПС с использованием модифицированных образцов BaTiO_3 . Сопоставление диэлектрических характеристик композитов с кислотно-основными и структурными свойствами системы BaTiO_3 –наполнитель показало, что образец BaTiO_3 – SiO_2 содержит основные центры Льюиса и Бренстеда, имеет развитую поверхность и обладает, что очень важно, высокой диэлектрической проницаемостью. Образец BaTiO_3 –ШУ с высокой диэлектрической проницаемостью обладает небольшой толщиной пленки и содержит основные центры, способные активно взаимодействовать с кислотными функциональными группами ЦЭПС.

Ключевые слова: титана бария, композит, диэлектрическая проницаемость, кислотные и основные центры.

PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF THE SURFACE OF BARIUM TITANAT MODIFIED WITH OXIDES AND CARBON NANOPARTICLES

Tamara S. Minakova, Ph.D., Professor of Department of Physical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

Maxim M. Sychoy, D.Sc., Head of Department, Saint Petersburg State Institute of Technology (Technological University), Department of Material Science, 26, Moskovskiy Avenue, Saint Petersburg, 190013, Russia, E-mail: msychoy@yahoo.com

Sergey V. Myakin, Ph.D., Associate Professor, Saint Petersburg State Institute of Technology (Technological University), Department of Material Science, 26, Moskovskiy Avenue, Saint Petersburg, 190013, Russia, E-mail: sergey_mjakin@mail.ru

Kseniya A Frolokina, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: frolokina_ksenya@mail.ru

Relevance of the work is determined by the fact that polymer-inorganic composites find a wide use in different spheres of technique due to the combination of polymer properties with those of functional loading agent. Cyanethyl esters of

polyvinyl alcohol (CEPVA) are distinguished among modern polymer materials. Composites on the basis of Barium titanate and polymer matrix (CEPVA) are used now in electroluminescent light sources.

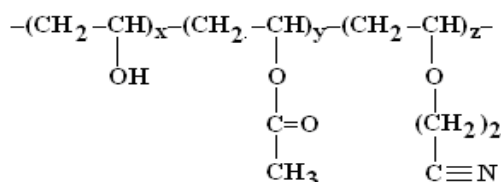
The main aim of the study is to investigate the possibility of dielectric materials characteristic improvement due to the modification of loading agent of BaTiO₃ surface layer with the help of Si, Ta, Mg oxides, shungite for the improvement of its combination with a polymer matrix.

The methods used in the study: SEM, pH-metry, method of indicators adsorption.

The results. Composites on the basis of CEPVA were obtained with the help of modified samples of BaTiO₃. The comparison of dielectric properties of composites with acidic-basic and structural properties of the system BaTiO₃ – loading agent showed that the sample of BaTiO₃–SiO₂ contained Lewis and Broensted basic centers, possessed a developed surface and a high dielectric capacity. The sample of BaTiO₃–Shungite with a high dielectric capacity had a film of low thickness and contained basic centers which were able to react actively with acidic functional groups of CEPVA.

Key words: barium titanate, composite, dielectric capacity, acidic, basic centers.

Полимерно-неорганические композиты находят широкое применение в различных областях техники благодаря сочетанию свойств полимера и функционального наполнителя. Среди современных полимерных материалов выделяют цианэтиловые эфиры поливинилового спирта (ЦЭПС) [1].



Они обладают наивысшими среди современных полимеров значениями диэлектрической проницаемости за счет высокого содержания полярных нитрильных (C≡N), карбонильных (C=O) и гидроксильных (OH) групп. Доступным и распространенным неорганическим материалом с очень высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \sim 1500\text{--}4500$) является титанат бария (BaTiO₃) [2].

Композиты на основе наполнителя титаната бария и полимерной матрицы (ЦЭПС) в настоящее время применяют в электролюминесцентных источниках света. В данной работе изучена возможность улучшения характеристик диэлектрических материалов за счет модифицирования поверхностного слоя наполнителя и улучшения его совместимости с полимерной матрицей.

Объектами исследования являлись образцы, BaTiO₃–SiO₂ (золь-гель методом – гидролизом тетраэтоксисилана), BaTiO₃–SiO₂ с добавкой полиионена (олигомерной соли четвертичного аммония), BaTiO₃–SiO₂ с добавкой гиперразветвленного полимера, BaTiO₃–Ta₂O₅ (золь-гель методом – гидролизом TaCl₅) BaTiO₃–ШУ с разными концентрациями в дисперсии и соотношениями BaTiO₃:ШУ [3], BaTiO₃–MgO и BaTiO₃–MgO–MgF₂.

Анализ микрофотографий (РЭМ) поверхности образцов показал, что введение оксида кремния приводит к получению однородной мелкозернистой структуры материала с равномерным модифицированием поверхности. В системе присутствуют частицы микронного размера. При модифицировании титаната бария углеродными частицами были получены равномерно распределенные частицы размером 300–500 нм. Действие малых количеств (≤ 1 масс. %) органических добавок полиионена (ПИ) дает сильно развитую поверхность с мелким рельефом.

Определение структурных характеристик удельной поверхности модифицированных образцов показало, что удельная поверхность исходного титаната бария составляет 1,8 м²/г, с покрытием MgO = 1,3 м²/г, а с покрытием MgO–MgF₂ = 9,4 м²/г. Средний размер пор у исходного образца соответствует мелким мезопорам, а у образца модифицированного соединениями магния – средним мезопорам. Обращает на себя внимание высокая удельная поверхность образца модифицированного SiO₂ ($S_{\text{уд}} = 188$ м²/г).

Состояние поверхности исходного и модифицированных образцов определяли, используя рН-метрический метод [4, 5]. Вода производит минимальное изменение в состоянии образца в первый момент контакта. Поэтому изменение рН раствора за это время должно в максимальном приближении отразить реальную ситуацию на его исходной поверхности. Для исходного образца и титаната бария полученного при отжиге наблюдается резкое подщелачивание в начальный момент времени. Далее, ход кривых характеризуется незначительным изменением кислотности суспензии. Показано, что способ модифицирования образца оказывает влияние на характер кислотности поверхности. Наиболее основными свойствами обладает исходный образец (9,16). Значения $pH_{инс}$ других образцов изменяются в пределах 6,75–8,0. Исследование кислотноосновных свойств системы $BaTiO_3$ –ШУ во времени не показывает резкого изменения кислотности суспензии, за исключением кинетической кривой 3, которая уходит в сильно основную область.

Индикаторным методом [5] были определены количества адсорбированного индикатора о-нитроанилина на поверхности образцов $BaTiO_3$, модифицированных различными добавками. На поверхности образца $BaTiO_3$ –ШУ преобладают основные центры Бренстеда. Диэлектрическая проницаемость композитов возрастает с увеличением содержания бренстедовских нейтральных (pK_a 7,3) и основных (pK_a 12,8) центров на поверхности наполнителя.

На основании серии рН-метрических исследований показано, что $BaTiO_3$ – MgO ($pH_{инс} = 10,45$) проявляет сильно основные свойства, а образец $BaTiO_3$ – MgO – MgF_2 обладает очень кислыми свойствами ($pH_{инс} = 3,42$).

Сравнение результатов исследования кислотно-основных свойств образцов титаната бария исходного и различно модифицированных с данными диэлектрической проницаемости их композитов показало, что диэлектрическая проницаемость композитов может быть повышена за счет модифицирования поверхности титаната бария слоем SiO_2 , обеспечивающего поверхность $BaTiO_3$ гидроксильными группами основного характера, способными к взаимодействию с кислотными гидроксильными группами полимера ЦЭПС.

Список литературы

1. Barber P. Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage. / P.Barber, S.Balasubramanian, Y.Anguchamy, S.Gong, A.Wibowo, H.Gao, H.Ploehn, H.Loye // Materials. 2009. Vol. 2. P. 1697–1733.
2. Prasad K. Prasad. Effective permittivity of random composite media: A comparative study. // Physica. 2007. Vol. 396. P. 132–137.
3. Kolovangina E. S., Sheiko N. B., Mjakin S. V., Rodionov A.G., Shilova O. A., Panova T. I., Sychoy M. M. // International seminar «Initiatives for Crossing Boundaries within Science and Technology», Hamamatsu, Japan, November 25–28. 2011. P. 49.
4. Шангина Н. Н. Прогнозирование физико-механических характеристик бетонов с учетом донорно-акцепторных свойств поверхности наполнителей и заполнителей: дисс. ... докт. тех. наук. СПб, 1998. 387 с.
5. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности оксидов и халькогенидов: автореферат дисс. ... докт. хим. наук. СПб., 1995. 20 с.

References

1. Barber P. Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage. / P.Barber, S.Balasubramanian, Y.Anguchamy, S.Gong, A.Wibowo, H.Gao, H.Ploehn, H.Loye // Materials. 2009. Vol. 2. P. 1697–1733.
2. Prasad K. Effective permittivity of random composite media: A comparative study. // Physica. 2007. Vol. 396. P. 132–137.
3. Kolovangina E. S., Sheiko N. B., Mjakin S. V., Rodionov A.G., Shilova O. A., Panova T. I., Sychoy M. M. // International seminar «Initiatives for Crossing Boundaries within Science and Technology», Hamamatsu, Japan, November 25–28. 2011. P. 49.
4. Shangina N. N. Prognozirovanie fiziko-mekhanicheskikh harakteristik betonov s uchetom donorno-akceptornykh svoystv poverhnosti napolnitelej i zapolnitelej: diss. ... dokt. teh. nauk. SPb, 1998. 387 s.
5. Nechiporenko A.P. Donorno-akceptornye svoystva poverhnosti oksidov i hal'kogenidov: avtoref. diss ... dokt. him. nauk. SPb., 1995. 20 s.

УДК 538.97:621.762

СИНТЕЗ EuFeO_3 ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Миттова Ирина Яковлевна, д-р хим. наук, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, химический факультет, 394006, Россия, г. Воронеж, Университетская пл., 1, E-mail: imittova@mail.ru

Томина Елена Викторовна, канд. хим. наук, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, химический факультет, 394006, Россия, г. Воронеж, Университетская пл., 1, E-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Белашкова Юлия Александровна, студент, Воронежский государственный университет, химический факультет, 394006, Россия, г. Воронеж, Университетская пл., 1, E-mail: belashkova.yulya@mail.ru

Гудкова Юлия Николаевна, студент, Воронежский государственный университет, химический факультет, 394006, Россия, г. Воронеж, Университетская пл., 1, E-mail: gudkova.yuliya1994@mail.ru

Бойков Николай Игоревич, студент, Воронежский государственный университет, химический факультет, 394006, Россия, г. Воронеж, Университетская пл., E-mail: boykov-hfmm@bk.ru

Среди оксидных магнитных материалов ферриты редкоземельных элементов вызывают особый интерес благодаря особенностям магнитных свойств, которые позволяют использовать их в производстве устройств для сверхплотной записи информации, вычислительной, высокочастотной и импульсной техники, СВЧ-техники, постоянных магнитов и других магнитооптических устройств. Актуальной является задача разработки новых способов синтеза ферритов, позволяющих не только обеспечить химическую гомогенность, снизить энергозатраты и значительно увеличить скорость получения конечного многокомпонентного продукта, но добиться получения образцов в виде наноразмерных порошков. Наноразмерный композит европия и железа синтезирован низкотемпературным пиролизом органических экстрактов на базе экстракционных систем с различными полифункциональными лигандами. Интересным в этом плане является синтез сложнооксидных материалов под действием микроволнового излучения.

Цель работы заключалась в разработке методики синтеза порошка EuFeO_3 в наноразмерном состоянии под действием микроволнового излучения. Микроволновое излучение стимулирует разложение прекурсоров (нитрата европия и нитрата железа), дегидратацию и синтез феррита европия за счет однородности и высокой скорости микроволнового нагрева, а также вследствие ускорения процессов «зародышеобразования» под влиянием «нетермических» эффектов микроволнового излучения. По данным РФА термический отжиг образца после микроволнового синтеза в течение 1 часа приводит к формированию феррита европия с включениями оксидов железа Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . Увеличение времени отжига до 4 часов резко снижает содержание Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . Средний размер частиц синтезированных нанопорошков EuFeO_3 , рассчитанный по формуле Шеррера, составляет порядка 80 нм.

Ключевые слова: нанопорошки, мультиферроик, микроволновый синтез, феррит европия.

SYNTHESIS OF EuFeO_3 UNDER MICROWAVE RADIATION

Irina Ya. Mittova, D.Sc., Professor, Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Chemistry Faculty, 1, Universitetskaya area, Voronezh, 394006, Russia, E-mail: imittova@mail.ru

Elena V. Tomina, Ph.D., Associate Professor, Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Chemistry Faculty, 1, Universitetskaya area, Voronezh, 394006, Russia, E-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Yuliya A. Belashkova, student, Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Chemistry Faculty, 1, Universitetskaya area, Voronezh, 394006, Russia, E-mail: belashkova.yulya@mail.ru

Yuliya N. Gudkova, student, Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Chemistry Faculty, 1, Universitetskaya area, Voronezh, 394006, Russia, E-mail: gudkova.yuliya1994@mail.ru

Nikolay I. Boykov, student, Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Chemistry Faculty, 1, Universitetskaya area, Voronezh, 394006, Russia, E-mail: boykov-hfmm@bk.ru

Among oxide magnetic materials the ferrites of rare-earth elements are of particular interest due to the peculiarities of their magnetic properties, which make them suitable for the manufacture of devices for ultra-dense information recording, computing, high-frequency and pulse technology, microwave technology, permanent magnets and other magneto-optical devices. The development of new methods for the synthesis of ferrites, allowing not only the provision of chemical homogeneity, reduced energy costs, and to significantly increase the speed of synthesis of the final multi-component product, but to achieve obtaining samples in the form of nano-sized powders is urgently needed at this time. Nanoscale iron and europium composite synthesized by low temperature pyrolysis of the organic extracts based on extraction systems with various polyfunctional ligands. What is interesting in this regard is the synthesis of complex oxide materials under the influence of microwave radiation.

The purpose of this research is the development of synthesis methods of EuFeO_3 powder in a nanoscale state under the influence of microwave radiation. Microwave radiation stimulates decomposition of precursors (europium and iron nitrates), dehydration and synthesis of europium ferrite due to the uniformity and high speed of microwave heating, and the result of the acceleration process of "nucleation" under influence of "non-thermal" effects of microwave radiation. Thermal annealing (1 hour) of sample, synthesized by microwave radiation, leads to the formation of europium ferrite with inclusions of iron oxides Fe_3O_4 and Fe_2O_3 (XRD data). Increasing of the annealing time up to 4 hours dramatically reduces the amount of Fe_3O_4 and Fe_2O_3 . The average particle size of the synthesized EuFeO_3 nanopowders, calculated by the Scherer formula, is in the order of 80 nm.

Keywords: nanopowders, multiferroic, microwave synthesis, europium ferrite.

Ферриты редкоземельных металлов являются важными оксидными материалами, которые находят широкое применение в материаловедении и технологии благодаря своим ферромагнитным и магнито-оптическим свойствам [1, 2]. Твердофазный способ синтеза ферритов требует длительного отжига смеси прекурсоров при температуре выше 1000 °C с многократным промежуточным дроблением в ходе синтеза. В ходе гидротермального синтеза ферритов необходимо соблюдать особые условия (повышенное давление и температура), что налагает определенные ограничения на его применение. Полученные механосинтезом нанопорошки ферритов являются нестабильными и при нагревании быстро переходят в крупные (микронного размера) кристаллы [3]. В этом плане интересен синтез оксидных материалов под действием микроволнового излучения, высокая скорость которого обусловлена как особенностями подвода тепла, так и влиянием «нетермических» эффектов микроволнового излучения. Для эффективного поглощения микроволнового излучения необходимо наличие в веществе либо диполей, способных переориентироваться и вращаться под микроволновым воздействием, либо свободных носителей зарядов, способных перемещаться при наложении микроволнового поля. Молекулы воды, находящиеся в кристаллической решетке кристаллогидратов, обладают значительным дипольным моментом. Поэтому в качестве прекурсоров в работе использовались кристаллогидраты нитратов железа(III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч, ТУ 6-09-02-553-96) и европия $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (хч, ТУ 6-09-4676-83), которые являются активными компонентами по отношению к микроволновому излучению. Разложение используемых кристаллогидратов в микроволновом поле идет до оксидов, поскольку образование оксидного продукта начинается до удаления всей содержащейся в системе воды. В качестве осадителя использовали 20 % раствор NaOH (чда, ГОСТ 432877). Источником микроволнового излучения выступал магнетрон (максимальная мощность 800 Вт). Приготовленную смесь прекурсоров выдерживали под действием микроволнового излучения мощностью 700 Вт в течение 13 мин. Полученный осадок охлаждали до комнатной температуры, отделяли от раствора фильтрованием, высушивали на воздухе и отжигали в муфельной печи при температуре 800 °C в течение 1 и 4 часов. Синтезированные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА).

Для образца феррита европия, отожженного в течение 1 часа, на дифрактограмме помимо EuFeO_3 фиксируются Fe_3O_4 и Fe_2O_3 (рис. 1).

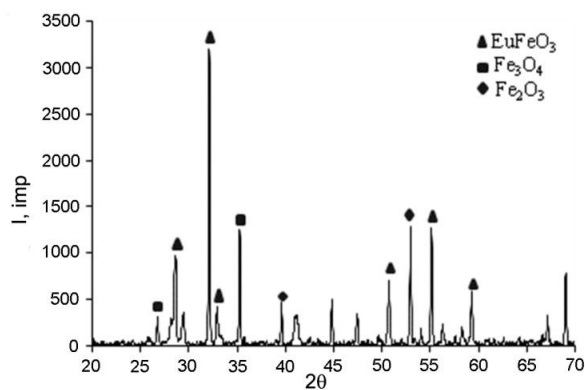


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца EuFeO_3 после отжига в режиме 800 °С, 1 час

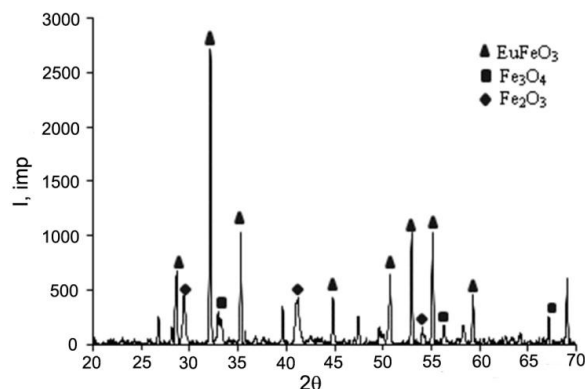


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца EuFeO_3 после отжига в режиме 800 °С, 4 часа

Увеличение времени отжига до 4 часов приводит к получению практически чистого EuFeO_3 с незначительными включениями Fe_3O_4 и Fe_2O_3 (рис. 2). Средний размер частиц нанопорошка EuFeO_3 , рассчитанный по формуле Шеррера, составляет порядка 80 нм.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 225).

Список литературы

1. Edelstein A.S., Commarata R.S. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Growth and characterization of magneto-optical YFeO_3 crystals / Hui Shen [et al.] // Crystal Research and Technology. 2007. Vol. 42, No 10. P. 943–947.
2. Стеблевская Н.И. Мультиферроики на основе оксидов европия и железа / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, И.А. Ткаченко, М.В. Белобелецкая // Вестник ДВО РАН. 2012. № 5. С. 59–64.
3. Губин С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // Успехи химии. 2005. № 74. С. 539–567.

References

3. Edelstein A.S., Commarata R.S. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Growth and characterization of magneto-optical YFeO_3 crystals / Hui Shen [et al.] // Crystal Research and Technology. 2007. Vol. 42, No10. P. 943–947.
4. Steblevskaya N.I. Multiferroiki na osnove oksidov evropiya i zheleza. / N.I. Steblevskaya, M.A. Medkov, I.A. Tkachenko, M.V. Belobeletskaia // Vestnik DVO RAN. 2012. No 5. P. 59–64.
5. Gubin S.P. Magnitnye nanochastitsy: metody polucheniya, stroenie i svoystva. / S.P. Gubin, YU.A. Koksharov, G.B. Khomutov, G.YU. Yurkov // Uspekhi khimii. 2005. No 74. P. 539–567.

УДК 547.316 + 546.15

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЙОДА С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЮЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Муратова Надия Гульмедьеновна, магистрант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: muratova.nadiya@mail.ru

Прялкин Борис Сергеевич, доцент кафедры органической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: pbs@mail.tsu.ru

Актуальность работы обусловлена: необходимостью создания классификации молекулярных комплексов на основе структуры этих комплексов, а не на основе типов взаимодействующих орбиталей компонентов комплексов (классификация Малликена).

Цель работы: заключалась в изучение молекулярных комплексов йода с кислородсодержащими соединениями: кетонами, N-окисями производных пиридина, спиртами и простыми эфирами, ацетилацетонатами металлов.

Методы исследования: экспериментальное исследование электронных спектров молекулярных комплексов йода. Анализ зависимости максимумов полос переходов с переносом зарядов молекулярных комплексов от потенциалов ионизации (ПИ) донорных компонент молекулярных комплексов (кислородсодержащие соединения).

Результаты:

- 1) проведен поиск литературы по теме молекулярные комплексы йода с кислородсодержащими соединениями;
- 2) проведено исследование электронных спектров ряда комплексов йода с кислородсодержащими соединениями;
- 3) проанализированы линейная зависимость полос переходов с переносом зарядов исследованных комплексов от потенциалов ионизации.

Ключевые слова: молекулярный комплекс, йод, комплексы йода, комплексы, кислородсодержащие соединения.

MOLECULAR COMPLEXES OF IODINE WITH OXYGEN-CONTAINING COMPOUNDS

Nadiya G. Muratova, undergraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: muratova.nadiya@mail.ru

Boris S. Pryalkin, Ph.D., Associate Professor of Department of Organic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: pbs@mail.tsu.ru

Relevance of the work: the need to establish the classification of molecular complexes based on the structure of these complexes, rather than on the basis of types of components interacting orbitals complexes (classification of Mulliken).

The main aim of the study: is to study molecular complexes of iodine with oxygen-containing compounds: ketones, N-oxides pyridine derivatives, alcohols and ethers, metal acetylacetonates.

The methods: an experimental study of the electronic spectra of molecular complexes of iodine. Analysis of the dependence of the band maxima charge-transfer transitions of molecular complexes of ionization potentials (IP) of the donor component of molecular complexes (oxygenates).

The Results:

- 1) a search for literature on molecular complexes of iodine with oxygen-containing compounds;
- 2) a study of the electronic spectra of a series of complexes of iodine with oxygen-containing compounds;
- 3) to analyze the linear dependence bands transitions with charge transfer complexes investigated by the ionization potentials.

Key words: molecular complex, iodine, iodine complexes, complexes, oxygenated compounds.

В ходе работы проанализировали и обобщили литературу по электронным спектрам молекулярных комплексов йода с рядом кислородсодержащих соединений [1–2]: спирты и простые эфиры: метанол, этанол, *трет*-бутиловый спирт, диэтиловый эфир, пропиленоксид, 1,4-диоксан, тетрагидропиран, триметиленоксид, тетрагидрофуран, 2-метил-тетрагидрофуран, циклогексанол; альдегиды и кетоны: ацетальдегид, ацетон, циклогесанон, циклопентанон, камфора и аналогичные бициклические соединения, ацетилацетонаты металлов: тория, алюминия, скандия, циркония, никеля; N-окиси пиридина, триметиламина и N-метилбензальдоксид.

Изучаемые молекулярные комплексы относятся по классификации Малликена [1] к $n-\sigma$ комплексам. Неподелённая электронная пара атома кислорода (n) взаимодействует с σ -орбиталью атома йода (донорно-акцепторное взаимодействие).

С целью выяснения факторов влияющих на спектральные свойства молекулярных комплексов [3] проведён анализ линейного уравнения, связывающего энергии полос

переходов с переносом заряда ($h\nu$) от вертикальных потенциалов ионизации [4, 5] молекул–доноров (ПИ) для различных типов кислородсодержащих соединений и всех проанализированных комплексов в целом (таблица 1, рисунок 1):

$$h\nu = a \times \text{ПИ} + b \quad (1)$$

где a , b – эмпирические параметры.

Несмотря на однотипность n - σ взаимодействия разных типов кислород-органических соединений описать все комплексы одним линейным уравнением 1 не возможно. Комплексы подразделены на несколько групп. Для группы комплексов «альдегидов и кетонов» характерен наиболее лучший коэффициент корреляции, к тому же большое значение коэффициента a . Это свидетельствует о том, что основная роль в формировании комплексов принадлежит электронным эффектам, поскольку атом имеет высокий электронный заряд.

Корреляционный анализ уравнения 1 для комплексов иода с кислородсодержащими соединениями

Группа комплексов	a	b	r	n
сумма всех комплексов	0,457	0,387	0,670	28
спирты и простые эфиры	0,527	–0,0466	0,817	11
альдегиды и кетоны (n)	1,917	–13,27	0,879	9
альдегиды и кетоны (π)	–0,655	11,92	0,362	8
N-окиси	2,798	–18,89	0,839	3
ацетил-ацетонаты металлов	0,388	1,148	0,181	5

Примечание: r – коэффициент корреляции линейного уравнения, n – объём выборки

Для этой группы комплексов проанализирована возможность образования комплексов по n - π взаимодействию [6]. Неподелённая электронная пара атома кислорода (n) взаимодействует с π -орбиталью карбонильной группы (рис. 2). Зависимость вида 1 в этом случае очень плохая, имеет не характерный по теории для молекулярных комплексов наклон (отрицательное значение коэффициента b). Потенциалы ионизации для π -системы [2, 3] больше по величине, чем для неподделённой пары кислорода $n(O)$. Всё это исключает образование для изученных альдегидов и кетонов комплекса n - π типа. Подобно этой группе наблюдается для группы комплексов группы «N-окисидов».

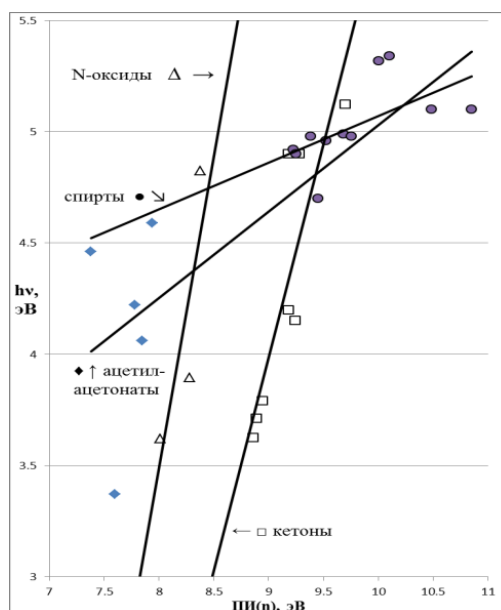


Рис. 1. Зависимость энергий полос переходов с переносом заряда от вертикальных потенциалов

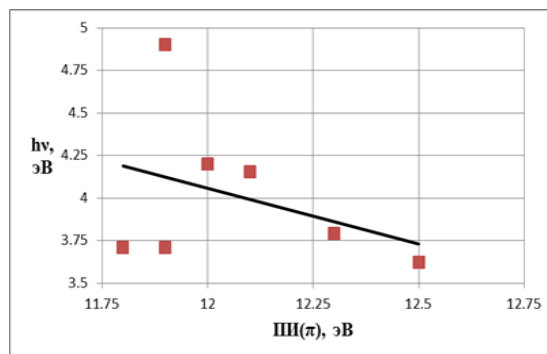


Рис. 2. Зависимость 1 для комплексов альдегидов и кетонов от потенциалов ионизации π системы

Для группы комплексов «спиртов и простых эфиров» коэффициент a заметно меньше. Атом кислорода имеет гибридное состояние sp^3 , в отличие от карбонильного или N-окисидного sp^2 кислорода, и заметно меньшую электроотрицательность. Увеличивается отклонение экспериментальных точек от вычисленного линейного уравнения, что объясняется нарастанием влияния других факторов при образовании комплексов. Наиболее вероятно увеличение роли стерических эффектов.

Группа комплексов «ацетилацетонатов металлов» имеет очень плохие корреляционные характеристики. Выяснение особенности образования этих молекулярных комплексов с иодом требует расширения количества исследованных комплексов и учета электронного и геометрического строения координационных соединений.

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование электронных спектров молекулярных комплексов йода с ацетоном ($\lambda_{\text{эксп}} = 244$ нм). Комплекс изучен в растворе *n*-гексана. Концентрация йода в растворе комплекса 0,001 моль/л, концентрация ацетона в нескольких опытах превышала концентрацию йода в 10–50 раз больше. Спектр снят на приборе Cary-60 UV-Vis в кварцевых кюветах толщиной 1 см при комнатной температуре. Компенсационная кювета содержала растворитель. Все использованные в работе вещества были промышленного изготовления марки ЧДА. Растворитель осушен по стандартной методике и перегнан [7]. Йод и ацетон использованы без дополнительной обработки.

Список литературы

1. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия. 1973. 400 с.
2. Molecular complexes / Ed. R. Foster. London: Elec.Science, 1973. Vol. 1. 362 p.
3. Прялкин Б.С. Молекулярные комплексы тринитробензола с нафталином и его производными. //Журнал общей химии. 2009. Т. 79, № 11. С. 1837–1844.
4. Вовна В. И., Вилесов Ф. И. Фотоэлектронная спектроскопия свободных молекул, структура и взаимодействие орбиталей //Успехи фотоники. 1975. № 5. С. 3–149.
5. Levin R. D., Lias S. G. Ionization potentials and appearance potential measurements, 1971–1981. Washington: Nat. Byr. Stand. 1982. Vol. 71. 628 p.
6. Hsin-Yi Liao, San-Yan Chu. Hydrogen bond acceptor capability of carbonyl p-electrons-case study of the hydrogen-bonded urea dimer. //New J. Chem. 2003. Vol. 27, No 2. P.421–424.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 544 с.

References

1. Gur'yanova E. N., Gol'dshtejn I. P. Donorno-akceptornaya svyaz'. M.: Himiya. 1973. 400 s.
2. Molecular complexes / Ed. R. Foster. London: Elec.Science, 1973. Vol. 1. 362 p.
3. Pryalkin B.S. Molekulyarnye komplekсы trinitrobenzola s naftalinom i ego proizvodnymi. //Zhurnal obschej himii. 2009. T. 79, No 11. S. 1837–1844.
4. Vovna V. I., Vilesov F. I. Foto`elektronnaya spektroskopiya svobodnyh molekul, struktura i vzaimodejstvie orbitalej //Uspehi fotoniki. 1975. No 5. S. 3–149.
5. Levin R. D., Lias S. G. Ionization potentials and appearance potential measurements, 1971–1981. Washington: Nat. Byr. Stand. 1982. Vol. 71. 628 p.
6. Hsin-Yi Liao, San-Yan Chu. Hydrogen bond acceptor capability of carbonyl p-electrons-case study of the hydrogen-bonded urea dimer. //New J. Chem. 2003. Vol. 27, No 2. P.421–424.

7. Gordon A., Ford R. Sputnik himika. M.: Mir, 1976. 544 s.

УДК 678.01:536

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМИ ПОРОШКАМИ САХАПТИНСКОГО ЦЕОЛИТА

Назаренко Ольга Брониславовна, д-р техн. наук, профессор кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт неразрушающего контроля, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: olganaz@tpu.ru

Мельникова Татьяна Вячеславовна, студент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт неразрушающего контроля, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: tatkamel@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки и исследования свойств полимерных композиционных материалов с пониженной горючестью. Одним из способов снижения горючести полимеров является введение наполнителей, обладающих пламягасящими свойствами. Цель работы заключалась в исследовании влияния природного цеолита Сахаптинского месторождения на термическую стабильность эпоксидных композитов. Метод исследования: термический анализ. Результаты: изучены параметры термоокислительной деструкции образцов с концентрацией наполнителя 0, 1, 5 и 10 мас. %. Введение цеолита в качестве наполнителя положительно влияет на термостабильность эпоксидных композитов. Влияние цеолита зависит от его концентрации. Наилучшие результаты получены для образца с концентрацией 10 мас. %: выход остатка по окончании термоокислительной деструкции увеличивается на 5,6 %, а температура 50%-ной потери массы – на 21 °С по сравнению с ненаполненным эпоксидным полимером.

Ключевые слова: эпоксидная смола, наполнитель, природный цеолит, термическая стабильность.

THERMAL STABILITY OF EPOXY COMPOSITES FILLED WITH FINE POWDER OF SAKHAPTINSK ZEOLITE

Olga B. Nazarenko, D.Sc., Professor of Department of Ecology and Basic Safety, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of Non-Destructive Testing, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: olganaz@tpu.ru

Tatyana V. Melnikova, student, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of Non-Destructive Testing, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: tatkamel@mail.ru

Relevance of the work is caused by necessity to develop and study the properties of polymer composites with reduced flammability. One of the ways to reduce the flammability of polymers is the introduction of the fillers having flame retardant properties. The main aim of the study was to investigate the effect of natural zeolite of Sakhaptinsk deposit on the thermal stability of epoxy composites. The method used in the study: thermal analysis. The results: the parameters of thermooxidative destruction of the samples with filler concentration 0, 1, 5 and 10 wt. % were studied. Introduction of the zeolite as a filler has a positive effect on the thermal stability of epoxy composites. The effect of the zeolite depends on its concentration. The best results were obtained for the sample with 10 wt. %: the residue at the end of thermooxidative destruction is increased by 5.6 %, and the temperature of 50 % weight loss – by 21 °C compared with the unfilled epoxy polymer.

Key words: epoxy resin, filler, natural zeolite, thermal stability

Эпоксидные смолы обладают высокой адгезионной способностью, хорошими механическими и электроизоляционными свойствами, благодаря чему они широко используются в строительстве, электротехнической промышленности, автомобилестроении, авиационной промышленности и ракетной технике. Основными недостатками эпоксидных полимеров являются низкая термическая стойкость и повышенная пожарная опасность.

Одним из способов снижения горючести полимеров является введение наполнителей, обладающих пламягасящими свойствами [1, 2], что может вызвать ухудшение механических и функциональных характеристик. Поэтому важной задачей является поиск наполнителей, оказывающих полифункциональное действие на структуру и свойства полимера, приводящих к оптимизации комплекса характеристик полимерных композиционных материалов.

Природные цеолиты относятся к группе каркасных алюмосиликатов, обладающих высокой ионообменной способностью и молекулярно-ситовыми свойствами. Особенности строения кристаллической решетки, минерального состава, наличие адсорбированной воды в каналах и порах каркасной структуры природных цеолитов, которая выделяется при нагревании, позволяют использовать цеолиты во многих отраслях промышленности. В частности, цеолиты используются в качестве компонента интумесцентных систем [3] и огнетушащих порошковых составов [4], а также для улучшения механических свойств полимерных композитов [5]. В то же время, в литературе имеется мало сведений о влиянии цеолитов на термическую стабильность и горючесть полимеров.

Целью данной работы являлось исследование влияния добавок высокодисперсных порошков природного цеолита Сахатинского месторождения на термическую стабильность эпоксидных композитов.

Для получения эпоксидных композитов использовали эпоксидиановую смолу ЭД-20. Отверждение эпоксидной смолы проводили при помощи аминного отвердителя полиэтиленполиамина (ПЭПА). В качестве наполнителя использовали высокодисперсный порошок сахатинского цеолита. Содержание наполнителя в образцах составляло 1, 5 и 10 масс. %.

По химическому составу цеолитовая порода Сахатинского месторождения относится к высококремнеземистой, характеризуется высоким отношением $\text{Si}/\text{Al} - 4,4$, общее содержание SiO_2 и Al_2O_3 составляет 78,52 %, мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - 8,94$. Минералогический состав сахатинского цеолита представлен клиноптилолитом (до 50 %), а также примесными фазами – кварцем, полевым шпатом и др. По данным [6] уменьшение массы образца сахатинского цеолита при нагревании за счет удаления воды составило 9 %.

Термический анализ полученных образцов проведен с помощью совмещенного термоанализатора ТГА/ДСК/ДТА SDT Q600 (TA Instruments) в диапазоне температур 20–800 °C при линейном нагреве со скоростью 10 °C/мин в атмосфере воздуха.

Согласно результатам термического анализа термоокислительная деструкция исходного эпоксидного полимера протекает в три стадии в температурных интервалах 240–320, 320–450 и 450–560 °C. На рис. 1 представлены зависимости изменения массы исходного эпоксидного полимера и наполненных образцов.

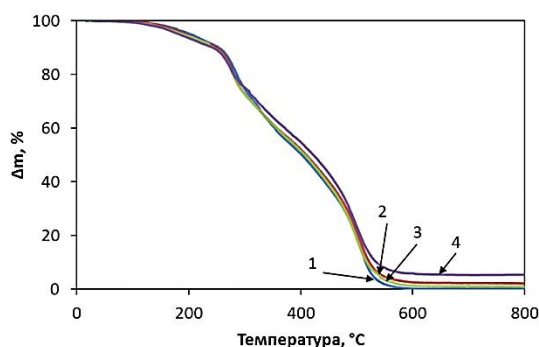


Рис. 1. Зависимость изменения массы образцов при нагревании для различных концентраций наполнителя, %:
1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10

Введение наполнителя слабо влияет на значение температуры начала окисления, но оказывает положительное влияние на другие термические характеристики. Например,

наблюдается увеличение выхода остатка по окончании термоокислительной деструкции (600 °С) с 0,2 % для исходного эпоксидного полимера до 5,8 % для образца с концентрацией наполнителя 10 мас. %.

По результатам термического анализа были определены значения температур при фиксированных потерях массы, представленные в табл. Температура 50 %-ной потери массы для образца с содержанием наполнителя 10 мас. % на 21 °С выше, чем для ненаполненного образца.

Значения температуры при фиксированных потерях, °С

Концентрация наполнителя, %	Потеря массы, %					
	2	5	10	20	30	50
0	160	204	253	286	316	402
1	153	194	250	281	312	410
5	144	190	245	279	312	408
10	140	182	243	281	322	423

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение природного цеолита в эпоксидную смолу приводит к улучшению термической стабильности эпоксидных композитов. Для принятия решения о целесообразности повышения концентрации цеолита с целью снижения горючести композитов необходимо провести механические испытания.

Список литературы

1. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989. 192 с.
2. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 274 с.
3. Bourbigot S. Intumescence and Nanocomposites: a Novel Route for Flame-Retarding Polymeric Materials / Bourbigot S., Duquesne S. // Flame Retardant Polymer Nanocomposites, ed. by A.B. Morgan and C.A. Wilkie. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2007. P. 131–162.
4. Варков Р.И. Возможность использования природного цеолита в комбинированных огнетушащих составах / Р.И. Варков, Г.К. Ивахнюк, В.Р. Малинин // Безопасность и экология Санкт-Петербурга. Тезисы докладов научно-практической конференции. Ч. 2. СПб: изд-во СПбГТУ, 1999. С. 332–334.
5. Lee J.Y. Effect of natural zeolite on the mechanical properties of epoxy matrix / Lee J.Y., Shim M.J., Kim S.W. // Polymer Engineering and Science. 1999. Vol. 39, No 10. P. 1993–1997.
6. Назаренко О.Б. Применение саптинского цеолита для улучшения качества воды питьевого назначения / Назаренко О.Б., Зарубина Р.Ф., Вейсгейм А.С. // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319, № 3. С. 28–31.

References

1. Bryk M.T. Destrukciya napolnennyh polimerov. M.: Himiya, 1989. 192 s.
2. Kodolov V.I. Zamedliteli goreniya polimernyh materialov. M.: Himiya, 1980. 274 s.
3. Bourbigot S. Intumescence and Nanocomposites: a Novel Route for Flame-Retarding Polymeric Materials / Bourbigot S., Duquesne S. // Flame Retardant Polymer Nanocomposites, ed. by A.B. Morgan and C.A. Wilkie. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2007. P. 131–162.
4. Varkov R.I. Vozmozhnost' ispol'zovaniya prirodnogo ceolita v kombinirovannyh ognetushaschih sostavah / R.I. Varkov, G.K. Ivahnyuk, V.R. Malinin // Bezopasnost' i `ekologiya Sankt-Peterburga. Tezisy dokladov nauchno-prakticheskoy konferencii. Ch. 2. SPb: izd-vo SPbGTU, 1999. S. 332–334.
5. Lee J.Y. Effect of natural zeolite on the mechanical properties of epoxy matrix / Lee J.Y., Shim M.J., Kim S.W. // Polymer Engineering and Science. 1999. Vol. 39, No 10. P. 1993–1997.
6. Nazarenko O.B. Primenenie sahaptinskogo ceolita dlya uluchsheniya kachestva vody pit'evogo naznacheniya / Nazarenko O.B., Zarubina R.F., Vejsgejm A.S. // Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo universiteta. 2011. T. 319, No 3. S. 28–31.

УДК 547.1

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СУЛЬФОКАТИОНИТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПАРА-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА

Нестерова Татьяна Николаевна, канд. хим. наук, профессор кафедры технология органического и нефтехимического синтеза, Самарский государственный технический университет, химико-технологический факультет, 443010, Россия, г. Самара, ул. Куйбышева, 153,
E-mail: nesterovatn@yandex.ru

Воронин Илья Олегович, ведущий инженер научно-исследовательского центра, закрытое акционерное общество Новокуйбышевская нефтехимическая компания, 446214, Россия, Самарская область, г. Новокуйбышевск, E-mail: radvamnarod@mail.ru

Биленченко Наталья Валентиновна, студент кафедры технология органического и нефтехимического синтеза, Самарский государственный технический университет, химико-технологический факультет, 443010, Россия, г. Самара, ул. Куйбышева, 153,
E-mail: bilenchenkonv@yandex.ru

Актуальность работы обусловлена: повышением качества продукта основного органического синтеза – ПТБФ путем внедрения новшеств в имеющийся технологический процесс.

Цель работы: заключалась в изучение и сравнение эффективности некоторых современных сульфокатионитов, применяемых в производстве пара-третичного бутилфенола.

Методы исследования: газожидкостная хроматография, хроматомасспектрометрия.

Результаты: на основе выполненных исследований нами были даны рекомендации по условиям ведения процесса на каждом из изученных катализаторов.

Ключевые слова: алкилирование, кинетика, ПТБФ, ионно-обменные смолы.

IMPROVING THE EFFICIENCY OF INVESTIGATIONS SULFUR CATION- EXCHANGE RESINS USED IN THE MANUFACTURE PARA-TERT-BUTYLPHENOL

Tatyana N. Nesterova, Ph.D., Associate Professor of Department Technology of organic and petrochemical synthesis, Samara state technical university, chemical-technology department, 153, Kuybysheva Street, Samara, 443010, Russia, E-mail: nesterovatn@yandex.ru

Ilya O. Voronin, Chief engineer of Research center, Novokuybyshevsk petrochemical company, Samara state technical university, chemical-technology department, Novokuybyshevsk, Samara region, 446214, Russia, E-mail: radvamnarod@mail.ru

Natalya V. Bilenchenko, student of Department Technology of organic and petrochemical synthesis, Samara state technical university, chemical-technology department, 153, Kuybysheva Street, Samara, 443010, Russia, E-mail: bilenchenkonv@yandex.ru

Due to the relevance of the work: improving the quality of basic organic synthesis products – PTBP by introducing innovations in the existing process.

Objective: to study was to compare the efficacy and some modern sulfonated used in the production of para-tertiary butyl phenol.

Methods: gas-liquid chromatography, chromatography-mass spectrometry

Results: based on the investigations we have made recommendations to the terms of reference of the process in each of the studied catalysts.

Key words: alkylation, kinetics, PTBP, ion-exchange resins

В настоящее время требования, предъявляемые потребителями к продукции основного органического и нефтехимического синтеза, постоянно растут в условиях жесткой конкуренции. При этом способов, с помощью которых можно повысить качество продуктов, не снижая эффективности процесса, при наличии достаточно хорошо изученных

оригинальных технологий, не так уж много. К таким процессам относится получение паратрет-бутилфенола (ПТБФ) каталитическим алкилированием фенола изобутиленом и переалкилированием реакционной массы для повышения выхода целевого продукта.

Нами были проведены эксперименты с наиболее активными и селективными катализаторами, такими как сульфокатионит Amberlyst 36 Dry, сульфокатионит КУ-23 и Tulsion T-66 MP. При 353–403 К в диапазоне отношений *трет*-Bu/Ar = 0.1–1.5 (моль/моль) изучена кинетика переалкилирования в системе фенол+третбутилфенолы в присутствии КУ-23, Amberlyst36 Dry и Tulsion T-66 MP. Определены кинетические характеристики всех изученных превращений. Показано, что при переходе от Amberlyst 36 Dry к КУ-23 10/60 предэкспоненциальный множитель для реакции *о*-трет-бутилфенол + фенол $\rightleftharpoons$ п-трет-бутилфенол + фенол (I) увеличился в 10 раз, а для 2,4-ди-трет-бутилфенол + фенол $\leftrightarrow$ 2-п-трет-бутилфенол (II) – в 2000 раз. Наиболее скоростными в общей системе превращений являются реакции переалкилирования 2,6-ди-ТБФ и 2,4,6-три-ТБФ на фенол и ПТБФ.

В диапазоне 353–523 К для реакции (I) на основе экспериментальных и литературных данных вычислены термодинамические характеристики. Для реакции (II) термодинамические характеристики определены экспериментально в диапазоне 353–403 К. Установлено, что значения энтальпийного и энтропийного эффектов обеих реакций, соответственно, равны. Объяснено различие в значениях констант равновесия этих реакций.

При идентичных условиях при максимальной загрузке катализатора равновесие в системе на сульфокатионитах Amberlyst-36 Dry, при и Tulsion T-66 MP при достигается значительно раньше, чем на КУ-23, сокращает время контакта катализатора, а, соответственно, и образование побочных продуктов.

Исследовано влияние влаги на скорость превращений всех типов и показано, что изученные сульфокатиониты обладают разной чувствительностью к присутствию влаги в системе.

На основе экспериментальных и литературных данных определены термодинамические характеристики независимых реакций, описывающих равновесие в системе.

Список литературы

1. Ремпель Р.Д. Дисс. ... канд. хим. наук. Волгоград: ВолгГТУ, 1986.
2. Пильщиков В.А. Дисс. ... канд. хим. наук. Куйбышев: СамГТУ, 1981.
3. Веревкин С.П. Дисс. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1984.
4. Малова Т.Н. Дисс. ... канд. хим. наук. Волгоград: ВолгГТУ, 1988.
5. Нестеров И.А. Дисс. ... канд. хим. наук. Самара: СамГТУ, 2001.
2. Патент RU 2502718, 2013.
3. Нестерова Т.Н., Пильщиков В.А., Рожнов А.М. // Журнал прикл. химии. 1981. № 9. С. 2018.
4. Нестерова Т.Н., Веревкин С.П., Малова Т.Н., Пильщиков В.А. // Журнал прикладной химии. 1985. № 4. С. 827.
5. Нестерова Т.Н., Малова Т.Н., Пимерзин А.А., Мерджанов В.Р. Термодинамика органических соединений. Межвуз. сб. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1986. С. 38.
6. Веревкин С.П., Нестерова Т.Н., Ремпель Р.Д., Шашкин Н.П. // Журнал прикладной химии. 1987. № 2. С. 373.
7. Назмутдинов А.Г., Нестерова Т.Н., Ремпель Р.Д. // Журнал прикладной химии. 1988. № 8. С. 1937.
8. Веревкин С.П., Нестерова Т.Н., Ремпель Р.Д. // Журнал прикладной химии. 1990. № 8. С. 1771.
9. Nazmutdinov A.G., Nesterova T.N., Tsvetkov V.S., Rozhnov A.M., Roshupkina I.Yu. // J. Chem. Thermodyn. 1990. Vol. 22. P. 365.
10. Чернышов Д.А. Дисс. ... канд. хим. наук. Самара: СамГТУ, 2012.

References

1. Rempel' R.D. Diss. ... kand. him. nauk. Volgograd: VolgGTU, 1986.
2. Pil'schikov V.A. Diss. ... kand. him. nauk. Kujbyshev: SamGTU, 1981.
3. Verevkin S.P. Diss. ... kand. him. nauk. Minsk: BGU, 1984.
4. Malova T.N. Diss. ... kand. him. nauk. Volgograd: VolgGTU, 1988.
5. Nesterov I.A. Diss. ... kand. him. nauk. Samara: SamGTU, 2001.
2. Patent RU 2502718, 2013.

3. Nesterova T.N., Pil'schikov V.A., Rozhnov A.M. // Zhurnal prikl. himii. 1981. № 9. S. 2018.
4. Nesterova T.N., Verevkin S.P., Malova T.N., Pil'schikov V.A. // Zhurnal prikladnoj himii. 1985. № 4. S. 827.
5. Nesterova T.N., Malova T.N., Pimerzin A.A., Merdzhanov V.R. Termodinamika organicheskikh soedinenij. Mezhd. sb. Gor'kij: Gor'k. gos. un-t, 1986. S. 38.
6. Verevkin S.P., Nesterova T.N., Rempel' R.D., Shashkin N.P. // Zhurnal prikladnoj himii. 1987. № 2. S. 373.
7. Nazmutdinov A.G., Nesterova T.N., Rempel' R.D. // Zhurnal prikladnoj himii. 1988. № 8. S. 1937.
8. Verevkin S.P., Nesterova T.N., Rempel' R.D. // Zhurnal prikladnoj himii. 1990. № 8. S. 1771.
9. Nazmutdinov A.G., Nesterova T.N., Tsvetkov V.S., Rozhnov A.M., Roshupkina I.Yu. // J. Chem. Thermodyn. 1990. Vol. 22. P. 365.
10. Chernyshov D.A. Diss. ... kand. him. nauk. Samara: SamGTU, 2012.

УДК 546.05

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ГИДРОКСИАПАТИТА

Осмольская Елена Олеговна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: lena.osmolskaia@mail.ru

Коротченко Наталья Михайловна, канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: korotch@mail.ru

Гидроксиапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ГА) входит в состав материалов, применяемых клинически во многих областях стоматологии и ортопедии, относится к числу биологически активных веществ с поверхностно-активными свойствами, высокой биосовместимостью, имеет сходную с костью кристаллическую структуру. Тем не менее, до настоящего времени не созданы лабораторные условия, полностью имитирующие условия кристаллизации гидроксиапатита, и соответствующие реальному остеогенезу. Поиски новых путей получения гидроксиапатита – одна из актуальных в мире медицины и химии проблема. Поэтому актуальна разработка методов синтеза этого материала с минимальными при этом материальными и энергетическими затратами. ГА может быть синтезирован различными способами, среди которых выделяют методы твердофазного синтеза и «мокрой» химии.

Сверхвысокочастотное (СВЧ) излучение как способ воздействия на физико-химические процессы в растворе, в последнее время получает весьма большое распространение. Микроволновое излучение способно в десятки и сотни раз ускорять химические реакции, а также вызывать быстрый объемный нагрев жидких и твердых образцов. Твердофазный синтез ГА при воздействии СВЧ излучения позволяет получать материалы высокой степени чистоты с морфологически однородными частицами, а различие условий в процессе синтеза (например, времени и мощности воздействия излучения) в сильной степени влияет на морфологию образцов. В работе был проведен твердофазный СВЧ-синтез ГА с различными исходными реагентами (CaO ; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; H_3PO_4), взятыми в стехиометрическом соотношении; мощность микроволнового излучения была выбрана в интервале от 100 до 700 W, время воздействия при этом тоже менялось. Исследован фазовый состав полученных образцов на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 Shimadzu. В результате чего установлено, что во всех образцах СВЧ-синтезированного ГА обнаруживается фаза, соответствующая $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, но ее доля сильно зависит от вышеперечисленных факторов. Определение фазового состава синтезируемых образцов ГА производилось путем сопоставления результатов рентгенодифракционного анализа полученных образцов со значениями данных ICDD.

Ключевые слова: гидроксиапатит, топохимическая реакция, фазовый состав, микроволновый синтез.

EFFECT OF SOLID-PHASE SYNTHESIS ON THE PHASE COMPOSITION HYDROXYAPATITE

Elena O. Osmolskaia, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: lena.osmolskaia@mail.ru

Natalya M. Korotchenko, Ph.D., Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: korotch@mail.ru

Hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HA) material has been clinically applied in many areas of dentistry and orthopedics because of its excellent osteoconductive and bioactive properties which is due to its chemical similarity with the mineral portion of hard tissues. However, to date no lab environment, fully simulate the conditions of crystallization of hydroxyapatite, and the corresponding actual osteogenesis. The search for new ways of obtaining hydroxyapatite – one of the most pressing in the world of medicine and chemistry problem. Therefore, the actual development of methods for the synthesis of this material with minimal while material and energy costs. HA may be synthesized by various methods, among which are the methods of solid phase synthesis, and "wet" chemistry.

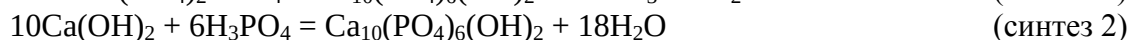
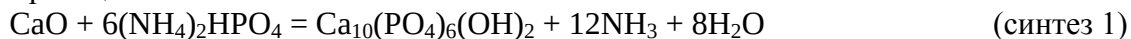
Microwave (MW) radiation as a way to impact on the physical and chemical processes in solution, has recently become very widespread. Microwave radiation to tens or hundreds of times speed up chemical reactions and cause rapid volumetric heating of liquid and solid samples. Solid phase synthesis of HA when exposed to microwave radiation produces a high purity material with uniform particle morphology, and the difference in the synthesizing conditions (e.g., time, power and exposure to radiation) strongly influences the morphology of the samples.

The paper was held enzyme microwave synthesis HA with different starting reagents (CaO ; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; H_3PO_4), taken in a stoichiometric ratio; microwave power was chosen between 100 and 700 W, exposure time while also changing. The phase composition of the samples obtained in the X ray diffractometer XRD-6000 Shimadzu. As a result, found that all the samples synthesized microwave GA detected phase corresponding $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, but it is strongly dependent on the proportion of the above factors. Determination of the phase composition of the samples synthesized HA was carried out by comparing the results of X-ray diffraction analysis of the sample data values ICDD.

Key words: hydroxyapatite, topochemical reactions, phase composition, microwave sintering.

К твердофазным методам относятся реакции, происходящие с сухим прекурсором, преобразующимся различными видами воздействия, включая высокоэффективное микроволновое, в ГА [1, 2]. В работе [3] установлено, что преимуществами микроволнового синтеза являются быстрый рост, малый размер и узкое распределение частиц по размерам; это позволяет успешно применять его для формирования частиц гидроксиапатита в короткие сроки [4].

В данной работе проведен твердофазный синтез гидроксиапатита с использованием СВЧ-излучения в стехиометрическом соотношении исходных реагентов в соответствии с уравнениями реакций:



Полученные в СВЧ-печи при мощности воздействия от 100 до 700 Вт в течение нескольких десятков минут образцы тщательно растерли в ступке и просеивались через сито с диаметром ячеек 0,04 мм. Для полученных порошков проведено исследование фазового состава, выполненное на дифрактометре Shimadzu XRD-6000. Дифрактограммы порошков ГА для интервалов углов 2Θ приведены на рис. 1.

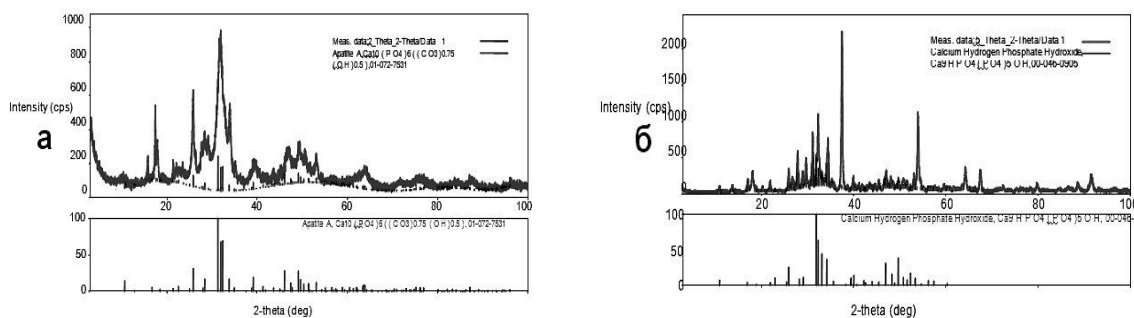


Рис. 1. Рентгенограммы порошков ГА, полученных в синтезах 1 (а) и 2 (б)

Анализ данных РФА для образцов, подвергнутых СВЧ-излучению в процессе синтеза, показал, что порошковые материалы содержат дифракционные линии, относящиеся к различным фазам, таким как фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ГА $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и пиррофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Кристаллические структуры ГА и пиррофосфата кальция, фазы которых обнаружены в полученных образцах, построенные по данным РФА, представлены на рис. 2.

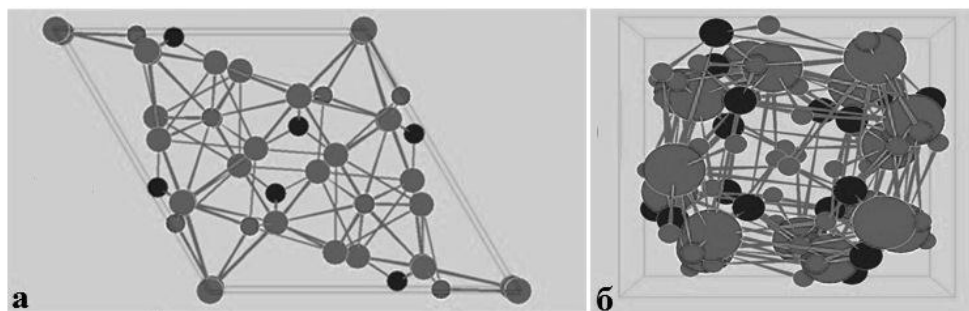


Рис. 2. Структуры гидроксиапатита (а) и пиррофосфата кальция (б) по результатам РФА образцов ГА

Выводы:

- 1) методом твердофазного синтеза с различными исходными реагентами (CaO ; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; H_3PO_4), взятыми в стехиометрическом соотношении, под воздействием СВЧ-излучения получены образцы ГА;
- 2) определен фазовый состав выделенных образцов гидроксиапатита, найдены фазы фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ГА $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и пиррофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. По результатам РФА построены кристаллические структуры этих фаз;
- 3) отмечено, что фазовый состав гидроксиапатита полученного в твердофазных условиях зависит от природы реагентов, мощности и времени микроволнового воздействия.

Список литературы

1. Ramesh S., C.Y. Tan C. Y., Tolouei R. Sintering behavior of hydroxyapatite prepared from different routes // J. Materials and Design. 2012. № 34. P.148–154
2. Голощапов Д. Л. Получение нанокристаллического гидроксиапатита методом химического осаждения с использованием биогенного источника кальция / Д. Л. Голощапов, В. М. Кашкаров, Н. А. Румянцева, П. В. Середин и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13, № 4. С. 427–441.
3. A. Siddharthan, S.K. Seshadri, T.S. Sampath. Influence of microwave power on nanosized hydroxyapatite particles // J. Scripta Mater. 2006. № 55. P. 175–178
4. Сурменева М.А. Исследование фазового и элементного состава покрытий на основе кремнийсодержащего гидроксиапатита для медицинских имплантатов, полученных методом ВЧ-магнетронного распыления / М.А. Сурменева, Р.А. Сурменев, М.В. Чайкина, А.А. Качаев и др. // Физика и химия обработки материалов. 2012. № 3. С. 51–60.

References

1. Ramesh S., C.Y. Tan C. Y., Tolouei R. Sintering behavior of hydroxyapatite prepared from different routes // J. Materials and Design. 2012. No 34. P. 148–154
2. Goloschapov D. L. Poluchenie nanokristallichesкого gidroksiapatita metodom himicheskogo osazhdeniya s ispol'zovaniem biogenного istochnika kal'ciya / D. L. Goloschapov, V. M. Kashkarov, N. A. Rumyanceva, P. V. Seredin i dr. // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy. 2011. T. 13, No 4. S. 427–441.
3. A. Siddharthan, S.K. Seshadri, T.S. Sampath. Influence of microwave power on nanosized hydroxyapatite particles // J. Scripta Mater. 2006. No 55. P. 175–178
4. Surmeneva M.A. Issledovanie fazovogo i `elementnogo sostava pokrytij na osnove kremnijsoderzhashego gidroksiapatita dlya medicinskih implantatov, poluchennyh metodom VCh-magnetronnogo raspyleniya / M.A. Surmeneva, R.A. Surmenev, M.V. Chajkina, A.A. Kachaev i dr. // Fizika i himiya obrabotki materialov. 2012. No3. S. 51–60.

УДК 543.544.45

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ С ПРИВИТЫМИ СЛОЯМИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Пахнutowa Евгения Андреевна, аспирант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: pakhnutovae@mail.ru

Слизов Юрий Геннадьевич, канд. хим. наук, декан химического факультета, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: decan@xf.tsu.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания новых газохроматографических сорбентов на основе химически модифицированных кремнеземов с возможностью их применения для концентрирования и аналитического разделения широкого круга органических веществ.

Цель работы заключалась в изучении физико-химических свойств синтезированных сорбентов на основе Силохрома С–120 с привитыми слоями ацетилацетонатов переходных металлов.

Методы исследования: адсорбционная порометрия, ИК-спектроскопия, термический анализ, элементный анализ, рН-метрия, метод Гаммета, растровая электронная микроскопия, газовая хроматография.

Результаты: в работе установлено, что химическое модифицирование SiO_2 приводит к изменению структурных и сорбционных характеристик поверхности; сорбенты с поверхностно-привитыми слоями обладают высокой термической стабильностью; физико-химические и хроматографические свойства определяются не только структурными свойствами Силохрома С–120, но и влиянием природы хелата на его поверхности.

The relevance of the work due to the need of creating a gas chromatographic sorbents based on chemically modified silica gels with the possibility of their use for concentration and analytical separation of a wide range of organic substances.

Ключевые слова: сорбенты, ацетилацетонаты металлов, хроматография.

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SORBENTS WITH GRAFTED LAYERS OF TRANSITION METAL ACETYLACETONATES

Evgeniya A. Pakhnutova, postgraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: pakhnutovae@mail.ru

Yuri G. Slizhov, Ph.D, Dean of the department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: decan@xf.tsu.ru

The aim of the study was to study the physicochemical properties of the synthesized sorbents on the basis of Silochrome C–120 with the grafted layers of transition metal acetylacetonates.

Research methods: adsorption porometry, thermal analysis, elemental analysis, pH-meter, the method of Gamete, scanning electron microscopy, gas chromatography.

Results: it has been found that chemical modification of SiO_2 leads to a change in structural and sorption characteristics of the surface; sorbents with surface-grafted layers possess high thermal stability; physico-chemical and chromatographic properties are determined not only by properties of Silochrome C–120, but the influence of the nature of the chelate on its surface.

Key words: sorbents, the acetylacetonates of metals, chromatography

В настоящее время одним из перспективных направлений исследований в области газовой хроматографии является изучение поверхностно-привитых слоев. Интерес к таким сорбентам объясняется возможностью регулирования межмолекулярных взаимодействий типа сорбат-сорбент при варьировании природы металла или лиганда в структуре привитого слоя, что позволяет расширить возможности газохроматографического анализа.

Хелатсодержащие сорбенты получали на основе кремнезема марки Силохром С–120 (SiO_2) через стадию хлорирования по методике, представленной в работе [1]. В качестве модификаторов поверхности были выбраны ацетилацетонаты никеля, меди и кобальта. Для подтверждения строения комплексов использовали метод ИК-спектроскопии. Морфологию поверхности оценивали с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 1).

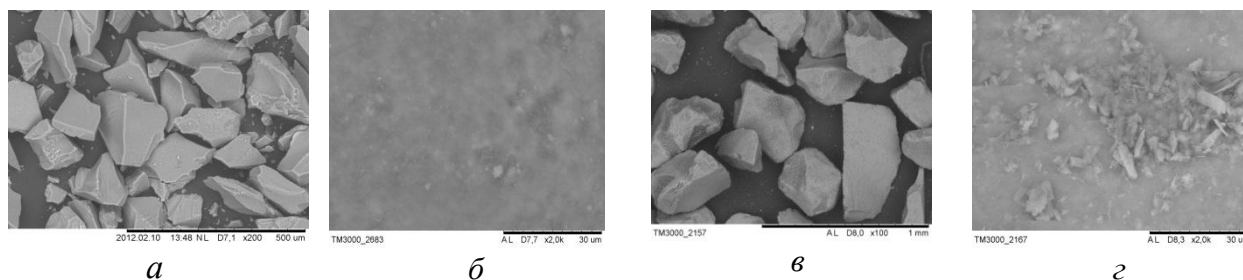


Рис. 1. Микрофотографии поверхности Силохрома С–120 до (а, б) и после (в, г) модифицирования ацетилацетонатом никеля

Согласно данным РЭМ, носитель характеризуется частицами неправильной формы, на поверхности которых имеются трещины, впадины, наросты (рис. 1, а, б). В результате химического модифицирования хелаты металлов осаждаются в виде различных структур с преимущественным их расположением в местах геометрических дефектов (рис. 1, в, г).

Методом адсорбционной порометрии изучены структурные характеристики исследуемых сорбентов. С помощью термического анализа определили область максимально допустимых рабочих температур. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры пористой структуры и термическая устойчивость сорбентов

Сорбент	Суд, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Размер пор, нм	T _{max} , °C
SiO ₂	112	1,08	38	–
SiO ₂ + Ni(AA)	98	0,98	37	300
SiO ₂ + Co(AA)	89	0,92	33	290
SiO ₂ + Cu(AA)	99	0,81	33	290

В результате модифицирования Силохрома С–120 происходит уменьшение площади удельной поверхности и пористости, при этом следует отметить, что все образцы характеризуются мезопористостью.

По данным элементного анализа установлено, что количество привитого слоя ацетилацетонатов составляет 0,52 ммоль/г, поверхностная плотность привитых групп – 2,73 групп/нм², а толщина привитого слоя – 0,103 нм [2].

С помощью метода рН-метрии и индикаторного метода Гаммета удалось оценить дифференциальную и интегральную кислотность поверхности (рис. 2).

Для Силохрома С–120 значение рН (рис. 2, а) указывает на слабокислое состояние поверхности. Нанесение на SiO₂ ацетилацетонатов металлов приводит к общему уменьшению кислотности поверхности. По данным метода Гаммета SiO₂ представлен кислотными (рK_a 1,3 и 6,4) и основными центрами Бренстеда (рK_a = 12). Атомы металла ацетилацетонатных комплексов выступают в качестве кислотных центров Льюиса, о чем свидетельствует появление в спектре РЦА соответствующих полос при рK_a = 16,8, интенсивность которых возрастает в ряду Ni²⁺ > Co²⁺ > Cu²⁺.

Ацетилацетонат никеля на поверхности способствует уменьшению числа Льюисовских основных центров адсорбции и заметному увеличению количества нейтральных и основных (рK_a = 12) центров Бренстеда, что согласуется с кривыми изменения рН. Для сорбента со слоями ацетилацетоната кобальта характер поверхности определяется наличием протоноакцепторных (рK_a = 5,5–6,4) и протонодонорных (рK_a = 9,45–12) центров Бренстеда. SiO₂, модифицированный ацетилацетонатом меди, проявляет ярко выраженные кислотные свойства, обусловленные наличием центров адсорбции Льюиса в области рK_a = 16,8 (рис. 2, б).

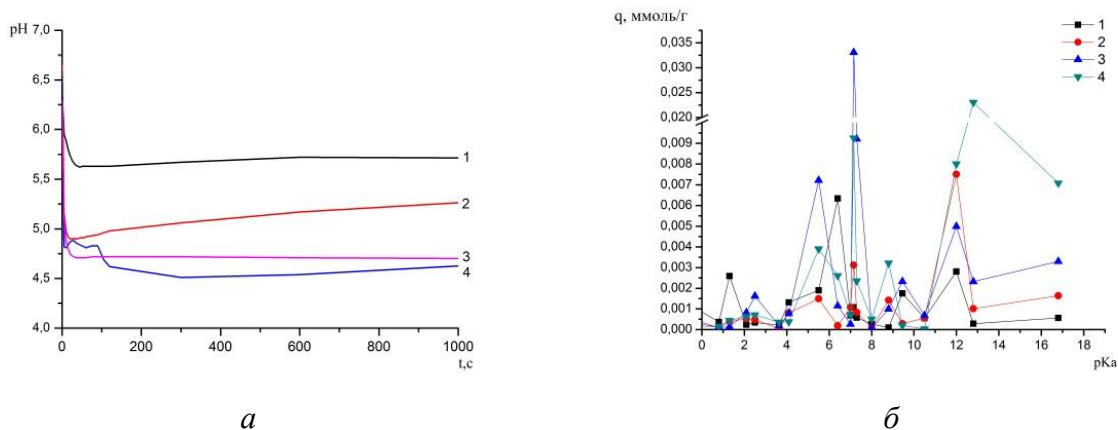


Рис.2. Кинетические кривые изменения pH (а) и распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности сорбентов (б): 1 – SiO₂, 2 – SiO₂ + Ni(AA), 3 – SiO₂ + Co(AA), 4 – SiO₂ + Cu(AA)

Сопоставление данных по кислотно-основным свойствам с индексами удерживания Ковача и коэффициентами полярности Роршайнера (табл. 2) позволяют сделать вывод, что с увеличением кислотности в ряду Ni²⁺ > Co²⁺ > Cu²⁺ возрастает сила межмолекулярных взаимодействий сорбат-сорбент за счет увеличения электроноакцепторных свойств атомов металлов. При этом увеличивается суммарная полярность синтезированных сорбентов по сравнению с исходным SiO₂.

Таблица. 2

Индексы удерживания Ковача (*RI*) и коэффициенты полярности Роршайнера *X*, *Y*, *U*, *Z* тестовых веществ на исследуемых сорбентах при 150°C

Сорбент	Бензол		Бутанон-2		Нитропропан		Этанол		Σ
		<i>X</i>	<i>RI</i>	<i>Z</i>	<i>RI</i>	<i>U</i>	<i>RI</i>	<i>Y</i>	
SiO ₂	641	0,80	1013	5,37	1118	7,60	862	5,66	19,43
SiO ₂ + Ni(AA)	611	0,50	950	4,74	1123	7,70	836	5,10	18,04
SiO ₂ + Co(AA)	711	1,50	1027	5,51	1144	7,86	906	5,48	20,35
SiO ₂ + Cu(AA)	757	1,96	1117	6,41	1194	8,36	946	5,88	22,61

Таким образом, полученные сведения о природе поверхности сорбентов в совокупности с характеристиками их хроматографических свойств позволяют расширить представления о механизме хроматографического удерживания и разделения, а также возможности целенаправленного выбора сорбентов для газовой хроматографии

Список литературы

1. Pakhnutova E. A. Synthesis and study of structural and chromatographic characteristics of chelate-containing sorbents based on silica gels / E. A. Pakhnutova, Yu. G. Slizhov // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. Vol. 86, No 4. P.529–533.
2. Лисичкин Г. В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе, хроматографии / Г. В. Лисичкин. М.: Химия. 1986. 248 с.

References

1. Pakhnutova E. A. Synthesis and study of structural and chromatographic characteristics of chelate-containing sorbents based on silica gels / E. A. Pakhnutova, Yu. G. Slizhov // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. Vol. 86, No 4. P.529–533.
2. Lisichkin G. V. Modificirovannye kremnezemy v sorbicii, katalize, hromatografii / G. V. Lisichkin. M.: Himiya. 1986. 248 s.

УДК 617.3-001:615.46

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕХНОЛОГИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАТАХ

Петровская Татьяна Семеновна, д-р техн. наук, профессор кафедры технологии силикатов и наноматериалов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт физики высоких технологий, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30,
E-mail: pts@tpu.ru

Верещагин Владимир Иванович, д-р техн. наук, профессор кафедры технологии силикатов и наноматериалов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт физики высоких технологий, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: vver@tpu.ru

Игнатов Виктор Павлович, зав. лабораторией кафедры технологии силикатов и наноматериалов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт физики высоких технологий, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: ignatov@tpu.ru

Ботаева Лариса Борисовна, канд. техн. наук, консультант Департамента по науке и инновационной политике, Администрация Томской области, 634050, Россия, г. Томск, пл. Ленина, 6,
E-mail: lora@tomsk.gov.ru

Актуальность работы обусловлена потребностью восстановительной медицины в эффективных композиционных имплантатах.

Цель работы заключалась в совершенствовании методов нанесения покрытий на титановые имплантаты, изучении и регулировании биологических свойств имплантатов.

Методы исследования: комплексный термический анализ, рентгеновские методы анализа, сканирующая электронная и атомная силовая микроскопия.

Результаты: разработаны новые технологические решения, способствовавшие повышению биоактивных свойств композиционных титановых имплантатов; предложен способ оценки эффективности технологий формирования покрытий на титановых имплантатах.

Ключевые слова: титановые имплантаты, покрытия, анодирование, золь-гель метод.

EFFECTIVENESS OF THE TECHNOLOGIES OF TITANIUM IMPLANTS COVERING

Tatiana S. Petrovskaya, D.Sc., Professor of the Department of Silicate and Nanomaterials Technology, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of High Technologies Physics, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: pts@tpu.ru

Vladimir I. Vereschagin, D.Sc., Professor of the Department of Silicate and Nanomaterials Technology, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of High Technologies Physics, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: vver@tpu.ru

Victor P. Ignatov, Lab head of the Department of Silicate and Nanomaterials Technology, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of High Technologies Physics, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: ignatov@tpu.ru

Larisa B. Botaeva, Ph.D., Consultant of the Department of Research and Innovations, Tomsk Region Administration, 6, Lenin Sq., Tomsk, 634050, Russia, E-mail: lora@tomsk.gov.ru

Relevance of the work is determined with the needs of restoration medicine in effective titanium implants that would be reached by imparting bioactive properties to implants' surface.

The main aim of the study is to improve the methods of covering the titanium implants and investigation the regularities of their properties for the purposes of controlling their biological behaviour.

The methods used in the study: thermal analysis, XRD, SEM, AFM.

The results: There have been developed new technological solutions when using anodizing in combination with sol-gel methods or slip one to make bioactive coatings on titanium implants. It was also proposed the criteria to evaluate the effectiveness of the technologies of titanium implants covering.

Key words: titanium implants, coatings, anodizing, sol-gel process.

В ортопедии и травматологии широкое применение находят композиционные титановые имплантаты, в которых титан выполняет биомеханические, а покрытие –

защитные, биохимические функции [1]. Биоактивные покрытия (БА) предпочтительны в имплантологии, поскольку позволяют снизить сроки реабилитации больных до 2-х раз. Известно 4 наиболее широко применяемых метода формирования покрытий [2, 3].

Электрохимические методы используются для формирования биосовместимых покрытий практически любой формы. Однако в силу биоинертности покрытий, имплантаты образуют не достаточно прочную связь с естественной костью, что может приводить к осложнениям и продолжительному лечению.

Плазменное напыление гидроксиапатита (ГА) позволяет получить биоактивные покрытия, которые, однако, надежно формируются на плоских поверхностях небольшого размера.

Высокую биоактивность имеют керамические покрытия, полученные в результате золь-гель или электрофоретического осаждения и последующего обжига осажденного слоя на металле. Но высокая температура обжига приводит к снижению прочностных свойств титана, граничного слоя и недостаточной адгезионной прочности покрытий.

Золь-гель метод открывает возможности регулирования биохимических свойств имплантатов, однако, технологические аспекты метода практически не освещаются в мировой исследовательской литературе.

В данной работе покрытия формировались всеми из перечисленных, а также комбинацией разных методов и применением новых оригинальных подходов. Электрохимические покрытия формировались в растворах ортофосфорной кислоты. Применен принципиально новый подход: в электролит добавлялся ГА в дисперсном состоянии в течение всего процесса. Оксидирование поверхности титана в его присутствии обеспечивает стабильность процесса за счет авторегулирования состава электролита. Это приводит к формированию покрытия, содержащего наряду с оксидами титана P_2O_5 (до 50%) и CaO (до 13 %). Благодаря наличию микропримесей в биологическом ГА (оксиды Mg , Si , Ni) адгезия покрытий на 20–30 % выше, чем при использовании синтетического ГА.

На анодное покрытие наносили наноструктурированную пленку состава $SiO_2-P_2O_5-CaO$, полученную золь-гель методом. При этом содержание CaO в поверхностных слоях покрытия возрастает, повышается химическая и адсорбционная активность поверхности, адгезия покрытия к титану увеличивается в 1,4 раза. В условиях *in vitro* и *in vivo* имплантаты демонстрируют биоактивные свойства [4].

Биоактивные покрытия толщиной 100–150 мкм с повышенной адгезионной прочностью получены при комбинировании электрохимического оксидирования и шликерного метода для формирования кальцийфосфатного слоя на оксидном покрытии, а также при плазменном напылении гидроксиапатита.

На основе изучения физико-химических и биологических свойств имплантатов *in vitro* и *in vivo*, а также анализа более чем 100 работ и опроса экспертов предложены 4 группы критериев и 10-балльная шкала для оценки эффективности технологии покрытия. Первая группа критериев позволяет оценить обеспечение главных функциональных свойств (биоактивности, адгезионной прочности), вторая группа – возможность управления функциональными свойствами, третья группа – технологичность, четвертая группа – ресурсоемкость метода.

В табл. приведены экспертные оценки использованных в данном исследовании и в литературе методов нанесения покрытий на титановые имплантаты в балльном выражении в рамках четырех выделенных групп.

Заключение. Как видно из таблицы, показатель эффективности способа формирования покрытия возрастает в ряду: плазменный → электрохимический → керамический → комбинированные методы. В этом же ряду возрастает и биоактивность покрытий. Таким образом, предложенные критерии могут использоваться для оценки эффективности метода получения покрытия. Комбинирование методов обеспечивает повышение их эффективности.

Оценка эффективности методов нанесения покрытия

Группа	Критерии оценки, число баллов	Способ нанесения покрытия			
		электрохимический	плазменный	керамический	комбинированный
II	Обеспечение функциональных свойств (ФС), max 10 балл.:	6	8	9	10
	-биосовместимость, 0–2	1	2	2	2
	-биоактивность (остеоиндукция), 0–2	1	2	2	2
	-биоактивность (остеоиндукция), 0–2	0	1	2	2
	-сохранение ФС в усл. службы, 0–2	2	2	2	2
	-адгезионная прочность, 0–2	2	1	1	2
III	Возможность управления ФС, max 10 балл.:	5	5	8	10
	-в ограниченных пределах, 5	5	5	—	—
	-в широких пределах, 10			8	10
III	Технологичность, max 10 балл.:	10	6	8	9
	-простота и количество операций, 0–2	2	2	1	1
	-отсутствие специальных требований к исходным материалам, 0–2	2	1	2	2
	-возможность нанесения на изделия разной формы, 0–3	3	1	3	3
	-надежность и воспроизводимость результатов, 0–3	3	2	2	3
IV	Ресурсоемкость, max 10 балл.:	10	5	9	9
	-использование не дорогостоящего оборудования, 0–3	3	1	2	2
	-отсутствие специальной среды, 0–3	3	2	3	3
	-универсальность оборудования, 0–4	4	2	4	4
	Интегральная оценка способа, балл	31	24	34	38
	Приведение к 10-балльной шкале	7,8	6,0	8,5	9,5

Список литературы

1. Yao C., Webster T.J. Anodization: a promising nano-modification technique of titanium implants for orthopedic applications // J. Nanoscience. Nanotechnology. 2006. Vol. 6. P. 2682–2692.
2. Ricci J.L., Spnak J.M., Blumental N.C. Modulation of bone ingrowth by surface chemistry and roughness // In: The Bone-Biomaterial Interface. Ed. Davies J.E. University of Toronto Press, Toronto. 1991. P. 334–349.
3. Feng B., Weng J., Yang B.C., Qu S.X., Zhang X.D. Characterization of titanium surfaces with calcium and phosphate and osteoblast adhesion // Biomaterials. 2004. Vol. 25. P. 3421–3428.
4. Petrovskaya T. S., Borilo L. P. Production of $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-(Na}_2\text{O)}$ structured films. //Glass and Ceramics. 2012. Vol. 69, No 1–2. P. 25–29.

УДК 66.081:54.131 – 145.11

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ СКАНДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ВОЛОКНИСТЫМ АЗОТФОСФОРСОДЕРЖАЩИМ ИОНИТОМ

Пироженко Кирилл Юрьевич, аспирант кафедры общей и неорганической химии, «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»», институт базового образования, 119991, Россия, Москва Ленинский проспект, 4, E-mail: pirozhenkok@yandex.ru

Соколова Юлия Васильевна, д-р техн. наук, вед. науч. сотр. кафедры общей и неорганической химии, «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»», институт базового образования, 119991, Россия, Москва Ленинский проспект, д. 4, E-mail: iulias@zmail.ru
Грачек Валентина Ивановна, канд. хим. наук, вед. науч. сотр., лаборатория синтеза и исследования свойств ионообменных волокон, Институт физико-органической химии НАН Беларуси, 220072, Беларусь, ул. Сурганова, 13, Минск, E-mail: grachek@ifoch.bas-net.by
Поликарпов Александр Петрович, канд. хим. наук, заведующий лабораторией синтеза и исследования свойств ионообменных волокон, Институт физико-органической химии НАН Беларуси, 220072, Беларусь, ул. Сурганова, 13, Минск, E-mail: fiban@ifoch.bas-net.by

Изучены сорбционные свойства нового волокнистого азотфосфорсодержащего ионита при извлечении скандия из сернокислого раствора, моделирующего растворы подземного выщелачивания урана (МР) состава, г/л: Sc 0,003–0,01, Y 0,01, K1,0, Mg 0,4, Ca 0,4, Fe(III) 0,3, Al 0,7, pH 1,7–1,8. Образцы сорбента получены аминированием и фосфорилированием полиакрилонитрильного волокна «нитрон Д». С использованием метода низкотемпературной адсорбции азота определены удельная поверхность, объем и радиус пор ионита. Статическая обменная емкость (COE) по кислым группам составляет 4,85–5,41 мг–экв/г, содержание фосфора 8,27–10,5 %, набухание 1,67 г H₂O/г. Методом мессбауэровской спектроскопии образцов нового сорбента и аминифосфонового ионита Lewatit TP 260 (оба в Fe³⁺ –форме) установлено одинаковое искажение октаэдрической симметрии сорбированного координационного полиэдра. Коэффициент распределения скандия при соотношении фаз 100 мл/г составляет 453. В результате исследования кинетики процесса установлено, что при сорбции из индивидуального сернокислого раствора Sc(III) (C_{Sc} = 8,6 мг/л) время полусорбции составляет 25 сек., из МР – 5 мин. Максимальная COE сорбента по скандию составила 1140 мг/кг. Результаты исследования позволяют рекомендовать новый волокнистый сорбент для извлечения скандия из кислых сульфатных растворов сложного солевого состава.

Ключевые слова: гидрометаллургия, скандий, сорбция, волокнистый сорбент, сернокислые растворы.

THE INVESTIGATION OF SCANDIUM SORPTION FROM SULFURIC ACID SOLUTION BY THE FIBROUS ION EXCHANGE RESIN CONTAINS NITROGEN AND PHOSPHORUS

Kirill Yu. Pirozhenko, postgraduate student, Department of General and Inorganic Chemistry, National University of Science and Technology, 4, Leninskiy Avenue, Moscow, 119991, Russia,
E-mail: pirozhenkok@yandex.ru

Yulia V. Sokolova, D.Sc., Leading Researcher, Department of General and Inorganic Chemistry, National University of Science and Technology, 4, Leninskiy Avenue, Moscow, 119991, Russia,
E-mail: iulias@zmail.ru

Valentina Iv. Grachek, Ph.D., Leading Researcher, the laboratory of ion exchange fibers synthesis and properties study, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, 13, Surganov Street, Minsk, 220072, Belarus, E-mail: grachek@ifoch.bas-net.by

Alexander P. Polikarpov, Ph.D., Head of the laboratory of ion exchange fibers synthesis and properties study, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, 13, Surganov Street, Minsk, 220072, Belarus, E-mail: fiban@ifoch.bas-net.by

We studied the sorption properties of the new fibrous ion exchange resin which contains nitrogen and phosphorus during the extraction of scandium from sulfuric acid solution, which models solutions of underground leaching of uranium (MS) composition, g / l: Sc 0,003–0,01, Y 0,01, K1,0, Mg 0,4, Ca 0,4, Fe (III) 0,3, Al 0,7, pH 1,7–1,8. Samples of the sorbent were gotten by amination and phosphorylation of polyacrylonitrile fiber "Nitron D". Using the method of low-temperature nitrogen adsorption we determined specific surface, volume and the radius of the ion exchange resin pore. Static exchange capacity (SEC) in acidic groups is 4,85–5,41 mg–eq/g, a phosphorus content of 8,27–10,5%, swelling 1,67 gH₂O/g. Using the method of Mössbauer spectroscopy of samples of new sorbent aminophosphonic ion exchange resin Lewatit TP 260 (both Fe³⁺ form) we have set up the same distorted octahedral symmetry of sorption coordination polyhedron. Distribution coefficient of scandium in a ratio of phase 100 ml/g is 453. The study of the kinetics of the process established that the sorption from the individual sulfuric acid solution Sc(III) (C_{Sc} = 8.6 mg / l) time of half-sorption is 25 sec., from MS – 5 minutes. Maximum SEC of sorbent due to the scandium was 1140 mg / kg. The results of the study allow us to recommend new fibrous sorbent for the extraction of scandium from sulphate acidic solutions of complex salt composition.

Key words: hydrometallurgy, scandium, sorption, fiber sorbent, sulfuric acid solutions.

Основным направлением использования соединений скандия является производство алюминиевых сплавов. В России разработан целый ряд промышленных алюминиевых сплавов с добавками скандия, которые используются в авиационной промышленности [1–2]. Расширение сырьевой базы скандия возможно при его извлечении из технологических растворов ряда производств соединений редких металлов (основного сульфата циркония, окиси-заиси урана, пигментного диоксида титана, и др.), где содержание скандия составляет от одного до нескольких десятков мг в литре, а концентрация солей сопутствующих элементов – от нескольких до нескольких сотен граммов в литре. Эффективным методом извлечения скандия из этого сырья является сорбция с использованием фосфорсодержащих сорбентов [3].

Целью данной работы является исследование сорбции скандия на образцах нового волокнистого азотфосфорсодержащего ионита на основе полиакрилонитрильного волокна «нитрон Д» (диаметр нитей 30 мкм). По результатам исследования низкотемпературной адсорбции азота удельная поверхность образцов сорбента составляет 0,6–1 м²/г, суммарный объем пор 0–1 см³/г, средний радиус пор равняется 16 Å. Статическая обменная емкость по кислым группам составляет 4,85–5,41 мг–экв/г, содержание фосфора – 8,27–10,5 %, набухание – 1,6–1,7 г H₂O/г. СЭМ – изображение образца сорбента представлено на рис. 1.

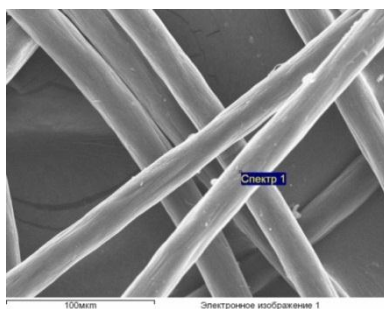


Рис. 1. СЭМ – изображение образца сорбента

Методом мессбауэровской спектроскопии образцов нового сорбента и аминофосфонового ионита Lewatit TP 260 (оба в Fe³⁺–форме) установлено одинаковое искажение октаэдрической симметрии сорбированного координационного полиэдра (рис. 2)

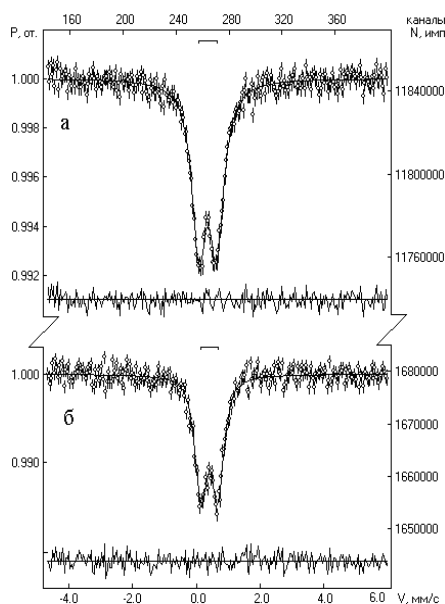


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры образцов сорбентов: а – ионита Lewatit TP 260; б – новый сорбент (оба в Fe³⁺–форме)

Извлечение скандия проводили из сернокислого раствора, моделирующего растворы подземного выщелачивания урана (МР) состава, г/л: Sc 0,003–0,01, Y 0,01, K1,0, Mg 0,4, Ca 0,4, Fe(III) 0,3, Al 0,7, pH 1,7–1,8. Коэффициенты распределения Sc, Y, Mg, Fe и Al при соотношении фаз 100 мл/г составляют 453, 8, 4,9, 250 и 14 соответственно. Кинетику сорбции скандия изучали методом ограниченного объема раствора при соотношении объема раствора к массе сорбента 100 мл/г. Установлено, что при сорбции из индивидуального сернокислого раствора Sc(III) ($C_{Sc} = 8,6$ мг/л, pH = 1,7) время полусорбции составляет 25 сек., при сорбции из МР – 5 мин. Максимальная статическая обменная емкость сорбента по скандию при его извлечении из МР составила 1140 мг/кг.

Полученные сорбционные характеристики нового волокнистого азотфосфорсодержащего сорбента позволяют рекомендовать его для извлечения скандия из кислых сульфатных растворов сложного состава.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт №14.578.21.0014, уникальный идентификатор RFMEI5714X0014) в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы». Работа проводилась с использованием оборудования ЦКП НИТУ МИСИС.

Список литературы

1. Scandium. // U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2015. P. 140–141. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/scandium> (дата обращения: 19.02.2015)
2. Филатов Ю.А. // Технология легких сплавов. 2013. №4. С. 61–65.
3. Соколова Ю.В. // Журнал прикладной химии. 2006. Т.79, Вып.4. С. 583–588.

Reference

1. Scandium. // U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2015. R. 140–141. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/scandium> (data obrascheniya: 19.02.2015)
2. Filatov Yu.A. // Tehnologiya legkih splavov. 2013. No 4. S. 61–65.
3. Sokolova Yu.V. // Zhurnal prikladnoj himii. 2006. T.79, Vyp.4. S. 583–588.

УДК 54.058

ВЫДЕЛЕНИЕ ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СМЕСИ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ГЛИОКСАЛЯ

Поздняков Максим Александрович, аспирант, кафедра ВМС и НХ, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: mks123@yandex.ru

Рубцов Константин Валерьевич, магистрант, кафедра ВМС и НХ, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: r-konst@inbox.ru

Сорванов Александр Александрович, студент, кафедра ВМС и НХ, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: wellitson@gmail.com

Филимошкин Анатолий Георгиевич, д-р хим. наук, профессор кафедры ВМС и НХ, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: filag05@rambler.ru

Глиоксалева кислота как компонент тонкого органического синтеза широко применяется в гидроочистке нефтепродуктов, в фармакологической промышленности, в производстве пестицидов, аминокислот и др.

важных продуктов малотоннажной химии. Промышленное производство глиоксалевой кислоты и её производных в последнее десятилетие в мире набирает темпы, а в РФ оно пока отсутствует.

Цель работы: разработка тонких методов выделения глиоксалевой кислоты на стадии её осаждения в виде малорастворимой кальциевой соли из продуктов окисления глиоксала.

Методы исследования: ВЭЖХ, атомно-эмиссионная спектроскопия, потенциометрическое кислотно-основное титрование.

Результаты: разработан метод почти количественного выделения глиоксалевой кислоты из агрессивной реакционной среды, содержащей сильные неорганические кислоты.

Ключевые слова: глиоксаль, глиоксалева кислота, глиоксалат кальция, осаждение.

GLYOXYLIC ACID ISOLATION FROM THE MIXTURE OF GLYOXAL OXIDATION PRODUCTS

Maxim A. Pozdniakov, postgraduate student, Department of HMC and PC, National Research Tomsk State University, Chemistry Faculty, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: mks123@yandex.ru

Konstantin V. Rubtsov, undergraduate student, Department of HMC and PC, National Research Tomsk State University, Chemistry Faculty, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: r-konst@inbox.ru

Alexander A. Sorvanov, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Faculty, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: wellitson@gmail.com

Anatoly G. Filimoshkin, D.Sc., Professor, Department of HMC and PC, National Research Tomsk State University, Chemistry Faculty, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: filag05@rambler.ru

Relevance of the work is due to the practical value of glyoxylic acid as a component for fine organic synthesis which is used in pharmacology, petroleum hydrotreating, in pesticides and amino acids production and other important fine chemical products. There is no industrial production of glyoxylic acid and its derivatives in Russia.

The main aim of this work is development of fine methods for glyoxylic acid isolation by precipitation of insoluble calcium salts from oxidation products of glyoxal.

The methods used in the study: HPLC, atomic emission spectroscopy, potentiometric acid-base titration

The results: almost quantitative separation of glyoxylic acid from aggressive reaction medium, containing strong inorganic acids was developed.

Key words: glyoxal, glyoxylic acid, calcium glyoxylate, precipitation.

Глиоксалева кислота (ГК) как компонент органического синтеза находит широкое применение в следующих областях:

- получение синтетического ванилина (до 50 % объёма производимой кислоты);
- получение анестетиков (аллантаин), антибиотиков амоксицилинового ряда, препаратов для кардиологии (атенолол и производные);
- синтез биоразлагаемых полимеров (полиглиоксалаты);
- производство агрохимикатов;
- производство косметических средств;
- в специальной химии (ракетное топливо, бризантные вещества).

Целью работы является разработка тонких методов выделения глиоксалевой кислоты с максимальными выходами на стадии осаждения её в виде малорастворимой кальциевой соли из агрессивной среды окисления глиоксала. Ранее нами было показано, что выделять кислоту из смеси продуктов окисления можно при строгом контроле pH среды. Однако точное измерение pH гетерогенной системы затруднительно и поэтому осадок загрязнен оксалатом кальция [1]. Мы разработали метод осаждения глиоксалевой и щавелевой кислот (побочный продукт) без разделения по диапазонам pH. На следующих стадиях можно проводить анализ смеси на содержание катионов Ca^{2+} , которые будут принадлежать именно глиоксалату кальция из-за значительных различий в растворимости продуктов.

Результаты и их обсуждение: Ниже приведена модификация известного способа окисления глиоксала [2, 3] с целью получения смесей для выделения ГК как целевого продукта.

1. Окисление водного раствора глиоксаля. В качестве исходного вещества использовали 40 % водный раствор глиоксаля. Окисление проводили при температуре 70 °С концентрированной азотной кислотой в присутствии соляной. По завершении реакции в смеси содержится смесь глиоксалевой и щавелевой кислот, а также остатки соляной и азотной кислот.

2. Осаждение глиоксалевой и щавелевой кислот.

Глиоксалева и щавелевая кислоты, содержащиеся в смеси продуктов окисления глиоксаля, взаимодействует с карбонатом по схеме (рис. 1).

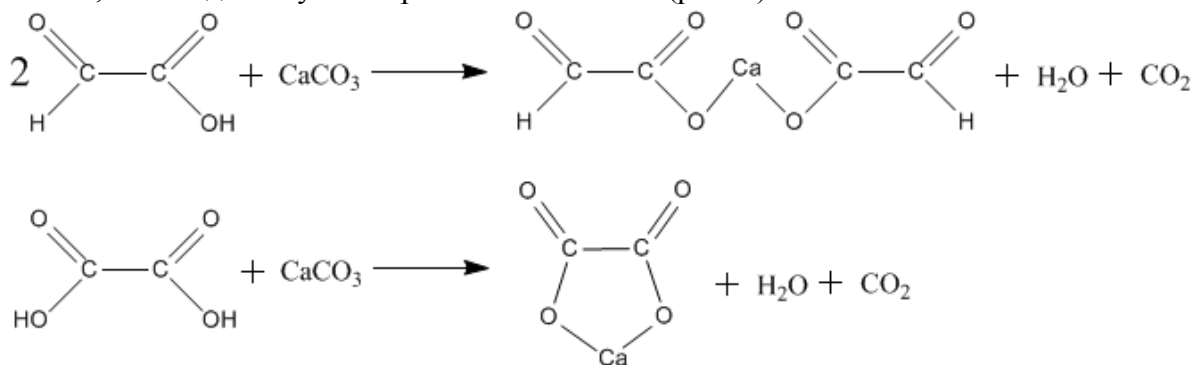


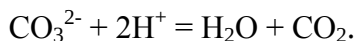
Рис. 1. Схема осаждения органических кислот карбонатом кальция

К 30 мл реакционной смеси при перемешивании вносили разное количество CaCO_3 . Образующийся осадок фильтровали, определяли pH фильтрата, осадок промывали 10 мл дистиллированной воды, сушили под вакуумом до постоянной массы. Навеску сухого осадка взмучивали в точном объёме дистиллированной воды. При этом в раствор полностью переходит кальциевая соль глиоксалевой кислоты, а оксалат кальция отделяли центрифугированием.

Данные АЭС и pH-метрии в опытах по осаждению ГК

Количество добавленного CaCO_3 , моль	Содержание глиоксалата кальция, %	pH фильтрата
0,0401	26,39	1,42
0,0499	62,21	1,57
0,0534	64,49	1,67
0,0567	64,83	1,83
0,0601	67,89	1,91
0,0633	69,04	2,30
0,0662	68,85	5,78
0,0700	67,51	6,15
0,0733	66,15	6,15
0,0766	63,39	6,16
0,0800	60,74	6,54
0,0900	53,26	6,68
0,1000	46,59	6,68

Содержание глиоксалата кальция определяли методом АЭС, причем его количество в смеси увеличивается по мере увеличения количества CaCO_3 (осадитель) до полного осаждения ГК. Дальнейшее добавление осадителя приводит к снижению доли глиоксалата кальция (таблица) и резкому увеличению pH среды. Это происходит по завершении реакций кислот с CaCO_3 , причем глиоксалат кальция осаждается в последнюю очередь при более высоких значениях pH. Таким образом, для полного выделения ГК в виде её кальциевой соли достаточно определить общую кислотность смеси продуктов окисления кислотно-основным титрованием, что позволяет рассчитывать эквивалентное количество CaCO_3 по уравнению:



Выводы:

- 1) в рамках нового подхода методом кислотно-основного титрования можно с высокой точностью определять оптимальное количество осадителя (CaCO_3) для выделения глиоксалевой кислоты с максимальным выходом в виде её малорастворимой кальциевой соли;
- 2) недостаток карбоната кальция приводит к потерям целевого продукта (кальциевой соли глиоксалевой кислоты), которая осаждается из смеси в последнюю очередь при постепенном повышении pH;
- 3) результаты работы позволяют провести математическое планирование эксперимента по исследованию механизма окисления глиоксаля с целью поиска путей управления окислением.

Список литературы

1. Pozdniakov M., Rubtsov K., Rasskazova L., Filimoshkin A. Glyoxylic Acid Separation from Products of Glyoxal Oxidation in the Form of its Calcium Salt // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1085. P. 74–78.
2. Engel R., Vert M. Glyoxal oxidation by hot nitric acid // Journal of the Chemical Society. 2001. Vol. 40, No 1. P. 30–33.
3. Mattioda G. Glyoxylic Acid // Wiley, Weinheim, 2012. P. 89–92.

УДК 547.823+547.471+541.69+541.697

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕСТНЫХ АНЕСТЕТИКОВ НА ОСНОВЕ 1-(2-ЭТОКСИЭТИЛ)ПИПЕРИДОНА

Пралиев Калдыбай Джайлович, академик НАН РК, д-р хим. наук, профессор, Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, лаборатория химии синтетических и природных лекарственных веществ, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106, E-mail: praliyev@gambler.ru

Искакова Тыныштык Кадыровна, д-р хим. наук, профессор, Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, лаборатория химии синтетических и природных лекарственных веществ, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106, E-mail: tynyshtyk53@mail.ru

Ибраева Сымбат Сериковна, PhD докторант, кафедра химической технологии органических веществ, научно-образовательный центр химической инженерии, Казахстано-Британский технический университет, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106, E-mail: symba_t@mail.ru

Пичхадзе Гурам Михайлович, д-р. мат. наук, профессор, заведующий кафедрой фармакологии, Казахский национальный медицинский университет им. С.Д. Асфендиярова, 050000, Казахстан, г. Алматы, ул. Толе би, 94

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания новых высокоэффективных и низкотоксичных лекарственных средств.

Цель работы заключалась в получении новых гомологов местного анестетика и антиаритмика Казкаин (гидрохлорида 1-(2-этоксипиперидил)-4-этинил-4-бензоилокси-1-пиперидина).

Методы исследования: классические реакции органической химии, ИК и ЯМР спектроскопия

Результаты: Синтезированы новые гомологи местноанестезирующего средства Казкаин. Показано, что замена атома водорода при тройной связи на алкильные заместители приводит к появлению местноанестезирующего действия.

Ключевые слова: алкилпиперидолы, β -циклодекстрин, местноанестезирующая активность.

THE DEVELOPMENT OF NOVEL LOCAL ANESTHETIC BASED ON 1- (2-ETHOXYETHYL) PIPERIDONE

Kaldybai D. Praliyev, NAS RK academician, D.Sc., Head of the Laboratory of Synthetic and Natural Medicines Chemistry, Institute of Chemical Sciences, 106, Sh. Walikhanov Street, Almaty, 050010, Kazakhstan, E-mail: praliyev@rambler.ru

Tynyshtyk K. Iskakova, D.Sc., Professor, Laboratory of Synthetic and Natural Medicines Chemistry, Institute of Chemical Sciences, 106, Sh. Walikhanov Street, Almaty, 050010, Kazakhstan, E-mail: tynyshtyk53@mail.ru

Symbat S. Ibrayeva, PhD student, Department of Organic Substances Technology, School of chemical Engineering, Kazakh-British Technical University, 106, Sh. Walikhanov Street, Almaty, 050010, Kazakhstan, E-mail: symba_t@mail.ru

Guram M. Pichkhadze, D.Sc., Professor, Head of Department of Pharmacology, Kazakh National Medical University, 94, Tole Bi Street, Almaty, 050000, Kazakhstan

Relevance of the work is caused by the need of new high effective and low-toxic medicines creation.

The main aim of the study was to obtain the new homologs of local anesthetic and antiarrhythmic Kazkain (1-(2-ethoxyethyl)-4-propionyloxypiperidine hydrochloride).

The methods used in the study are: classical reactions of organic chemistry, IR and NMR spectroscopy.

The results: The novel homologs of local anesthetics Kazkain were synthesized. It has been shown that the replacement of the hydrogen atom at the triple bond on the alkyl substituent leads to the appearance of local anesthetic action.

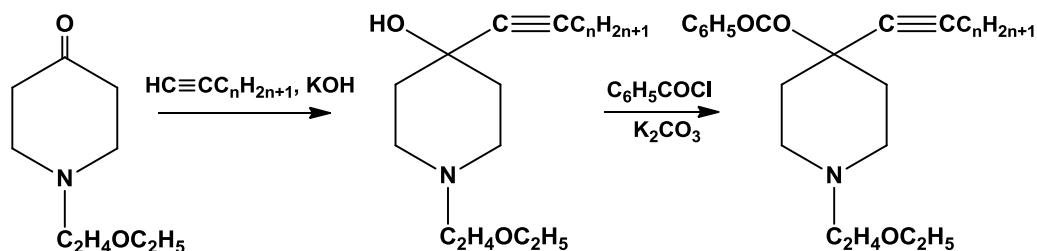
Key words: alkynylpiperidols, β -cyclodextrin, local anesthetic activity.

Разработка новых потенциальных обезболивающих средств путем химической модификации γ -пиперидона не утратила своей актуальности. Синтез новых соединений, потенциально обладающих обезболивающей активностью – один из составных элементов исследований, проводимых в лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ ИХН им. А.Б. Бектурова. Установлено, что N-алкоксиалкилпиперидиновый фрагмент вносит весомый вклад в фармакологическую активность соединений, его структурная модификация должна привести к новым сериям фармаконов. Область применения лекарственных препаратов так же сильно зависит от их фармакологических и физико-химических свойств, например, одни из-за плохой растворимости в воде применяются только поверхностно, а другие, водорастворимые, могут быть использованы при различных видах анестезии. При этом разработка методов эффективной доставки лекарственных средств приобретает особое значение.

Исследования связи между физико-химическими свойствами и биологической активностью наркотических средств и местных анестетиков показали, что действие соединений определяется коэффициентом распределения между липидной и водной фазами и взаимодействием с рецепторами [1]. Молекулы с низким значением коэффициента распределения трудно проникают через липидный барьер, и, следовательно, концентрация вещества в месте действия будет мала. Молекулы с очень высоким коэффициентом еще до подхода к рецептору будут вступать в побочные взаимодействия с липофильными участками различных макромолекул организма (белками, липидами и т.п.), что затрудняет их продвижение к рецептору.

Соединением-лидером представленных исследований является местный анестетик и антиаритмик Казкаин – гидрохлорид бензойного эфира 1-(2-этоксиэтил)-4-этинилпиперидола-4 [2].

Ранее было установлено, что его 4-алкинильные аналоги обладают широким спектром фармакологического действия: они обладают анальгетическим, спазмолитическим, противотуберкулезным, иммуностимулирующим действием [3–6].



Поскольку корреляции структура-активность в узких гомологических рядах соединений с близким механизмом действия являются наиболее достоверными, введение анальгезиоформных группировок в N-(2-этоксипиперидиновый цикл может привести к получению высокоэффективных местных анестетиков, а создание клатратов лекарственных веществ с олигосахаридами обеспечивает их целевую доставку [7].

Для увеличения растворимости, снижения токсичности и повышения устойчивости веществ нами были получены комплексы 1-(2-этоксипиперидинов с β -циклодекстрином (β -ЦД), изучение местноанестезирующих свойств которых позволит более точно вести направленное конструирование новых структурных аналогов казкаина.

Проведенное фармакологическое исследование комплексов включения 1-(2-этоксипиперидинов с β -ЦД установило, что токсическое действие соединений оказалось значительно ниже, чем у широко применяемых в медицинской практике препаратов, при этом отмечено, что острая токсичность комплексов увеличивается с удлинением алкильного заместителя при тройной связи.

Замена терминального водорода при тройной связи на алкильные группы привела к увеличению общей продолжительности действия при инфильтрационной анестезии приблизительно в 2 раза по сравнению со стандартными препаратами. Комплексы бензойных эфиров 1-(2-этоксипиперидинов вызывали полную анестезию, длительность которой несколько снижалась при удлинении алкильного остатка.

При проводниковой анестезии все препараты по продолжительности общего обезболивания превышали новокаин и тримекаин и были сравнимы с лидокаином.

Таким образом, показано, что варьирование структуры 1-(2-этоксипиперидина открывает новые возможности в получении целевых наноразмерных препаратов с ранее неизученными свойствами. Подобные исследования являются основой разработки эффективных инновационных местноанестезирующих средств.

Список литературы

1. Калви Т.Н., Уильямс Н.Е. Фармакология для анестезиолога /Анвер А., Никитенкова Н. Пер. с англ. М.: БИНОМ, 2007. 176 с.
2. Патент. 3137 РК. Гидрохлорид 1-(2-этоксипиперидина), обладающий местноанестезирующей активностью /Пралиев К.Д., Исин Ж.И., Ю В.К., Тараков С.А., Босяков Ю.Г., Утепбергенова Р.К., Шин С.Н.; опубл. 15.03.96, Бюл. № 1.
3. Исакова Т.К. О зависимости анальгетического действия от химического строения некоторых производных 4-пиперидолов // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2007. № 1. С. 78–83.
4. Исакова Т.К. Фармакологическая активность производных 1-(2-этоксипиперидина // Вестник НИИСТРОМПРОЕКТА». 2008. №3–4 (16). С. 85–92.
5. Козловский В.И. Анальгетическая активность оригинальных веществ пиперидинового ряда: экспериментальное исследование на модели термического раздражения / В.И. Козловский, К.Д. Пралиев, В.В. Гончарук, Л.Б. Заводник, Г.С. Ахметова, Т.К. Исакова, В.К. Ю, А.В. Мухлядо //Журнал Гродненского гос. мед. ун-та. 2014, № 3. С. 38–41.
6. Iskakova T.K. Synthesis and Myelostimulatory Activity of 1-(2-Ethoxyethyl)piperidine Derivatives / T.K. Iskakova, S.S. Ibrayeva, K.D. Praliyev, A.Ye. Malmakova, L.K. Baktybaeva, T.M. Seilkhanov // Procedia Chemistry. 2014. Vol. 10. P. 358–363.
7. Астахова А.В., Демина Н.Б. Современные технологии лекарственных форм: получение, исследование и

применение комплексов включения лекарственных веществ с циклодекстринами // Химико-фармацевтический журнал. 2004. Т. 38, № 2. С. 46–49.

References

1. Kalvi T.N., Uil'yams N.E. Farmakologiya dlya anesteziologa /Anvaer A., Nikitenkova N. Per. s angl. M.: BINOM, 2007. 176 s.
2. Patent. 3137 RK. Gidrohlorid 1-(2-`etoksi`etil)-4-`etiril-4-benzoiloksipiperidina, obladayuschij mestnoanesteziruyushej aktivnost'yu /Praliev K.D., Isin Zh.I., Yu V.K., Tarakov S.A., Bosyakov Yu.G., Utebergenova R.K., Shin S.N.; opubl. 15.03.96, Byul. № 1.
3. Iskakova T.K. O zavisimosti anal'geticheskogo dejstviya ot himicheskogo stroeniya nekotoryh proizvodnyh 4-piperidolov // Izv. NAN RK. Ser. him. 2007. No 1. S. 78–83.
4. Iskakova T.K. Farmakologicheskaya aktivnost' proizvodnyh 1-(2-`etoksi`etil)-4-alkinilpiperidina // Vestnik NIISTROMPROEKTA». 2008. №3–4 (16). S. 85–92.
5. Kozlovskij V.I. Anal'geticheskaya aktivnost' original'nyh veschestv piperidinovogo ryada: `eksperimental'noe issledovanie na modeli termicheskogo razdrasheniya / V.I. Kozlovskij, K.D. Praliev, V.V. Goncharuk, L.B. Zavodnik, G.S. Ahmetova, T.K. Iskakova, V.K. Yu, A.V. Muhlyado //Zhurnal Grodnenskogo gos. med. un-ta. 2014, No 3. S. 38–41.
6. Iskakova T.K. Synthesis and Myelostimulatory Activity of 1-(2-Ethoxyethyl)piperidine Derivatives / T.K. Iskakova, S.S. Ibrayeva, K.D. Praliyev, A.Ye. Malmakova, L.K. Baktybaeva, T.M. Seilkhanov // Procedia Chemistry. 2014. Vol. 10. P. 358–363.
7. Astahova A.V., Demina N.B. Sovremennye tehnologii lekarstvennyh form: poluchenie, issledovanie i primeneniye kompleksov vkl'yucheniya lekarstvennyh veschestv s ciklodekstrinami // Himiko–farmaceuticheskij zhurnal. 2004. T. 38, No 2. S. 46–49.

УДК 537.533.9

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Пухова Ирина Владимировна, аспирант, Институт Сильноточной Электроники СО РАН, лаборатория плазменных источников, 635055, Россия, г. Томск, Академический проспект, 2/3,
E-mail: ivpuhova@mail.ru

Рубцов Константин Валерьевич, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: kos_rb91@mail.ru

Казаков Андрей Викторович, аспирант, Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, факультет электронной техники, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40,
E-mail: andrykazakov@gmail.com

Курзина Ирина Александровна, д-р физ.-мат. наук, зав. лабораторией, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: kurzina99@mail.ru

Электронно-лучевая обработка является одним из эффективных методов модификации приповерхностных свойств материалов. В работе исследовано влияние облучения электронным пучком на структуру полимерных материалов из поливинилового спирта и полилактида. Обработку электронным пучком проводили при ускоряющем напряжении 8 кВ, давлении $3 \cdot 10^{-2}$ Торр, токе разряда от 50 до 60 А, времени обработки от 150 до 300 мкс и количестве импульсов от 1 до 7. Исследованы элементный состав и структурное состояние поверхности полимерных материалов, подвергнутых облучению. Установлено протекание химических процессов в условиях электронного облучения и изменение физико-химических свойств.

Ключевые слова: электронный луч, модификация поверхности, полимеры.

MODIFICATION OF POLYMER SAMPLES BY ELECTRON BEAM TREATMENT

Irina V. Puhova, postgraduate student, Institute of High Current Electronics, laboratory of plasma sources, 2/3 Academic Avenue, Tomsk, 635055, Russia, E-mail: ivpuhova@mail.ru

Konstantin V. Rubtsov, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: kos_rb91@mail.ru

Andrey V. Kazakov, postgraduate student, Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Department of Electronic Engineering, 40, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: andrykazakov@gmail.com

Irina A. Kurzina, D.Sc., Head of Laboratory, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: kurzina99@mail.ru

Electron beam processing is one of the effective methods for modification of surface properties of the materials. Influence of electron beam irradiation on the structure of polymeric materials such as polyvinyl alcohol and polylactide was investigated. Electron beam processing was carried out at 8 kV accelerating voltage and a pressure of 3×10^{-2} Torr, the discharge current being from 50 to 60 A, the processing time – from 150 to 300 mcs and at the number of impulses from 1 to 7. The elemental composition and the structural state of the surface of polymer materials irradiated were studied. It was established that certain chemical processes take place and some physicochemical properties change under electron irradiation.

Key words: electron beam, surface modification, polymers

В настоящее время все большее внимание уделяется полимерным материалам, что обусловлено их широким применением в мировом промышленном производстве от медицины до аэрокосмической отрасли. Наиболее перспективными являются полимерные материалы биомедицинского назначения. Обработка различных материалов ионными пучками, а также потоками плазмы и электронов приводит к модификации поверхностных и объемных свойств материалов и является одним из важнейших направлений для передовых современных технологий. Привлечение различного рода радиационных методов для улучшения свойств полимеров открывает новые возможности и связано с высоким потенциалом использования методов поверхностной модификации материалов. Модификация структуры и свойств поверхности промышленно важных полимерных материалов способствует изменению физико-химических свойств. Большое значение имеет изучение механизмов химических реакций макромолекул в условиях ионного облучения и воздействия потоками электронов, изменений в надмолекулярных структурах полимеров в приповерхностном слое. Метод электронно-лучевой обработки является одним из интенсивно развивающихся и наиболее перспективных способов модифицирования поверхности полимеров [1–3], поскольку вследствие высокой молекулярной массы полимеров даже сравнительно небольшие дозы могут вызывать существенное изменение их свойств. В работе исследованы два типа полимерных материалов – поливиниловый спирт (ПВС) и полилактид (ПЛА), что обусловлено перспективой их использования в медицинских целях. Так, благодаря своим нетоксичным свойствам поливиниловый спирт широко применяется в фармацевтической промышленности и в медицине. Полилактид также находит широкое применение в медицине, так как является биоразлагаемым, биосовместимым, термопластичным, широко используется в медицине для производства хирургических нитей и штифтов. Целью настоящего исследования было изучение поверхностных физико-химических свойств поливинилового спирта и полилактида после воздействия электронным пучком.

Поливиниловый спирт ($[-CH_2CH(OH)-]_n$) был получен обменной реакцией щелочного гидролиза. Для эксперимента ПВС растворяли в воде при 90 °C для получения 10 % раствора, затем просушкой при комнатной температуре удаляли соответствующие растворители и получали пластины толщиной ~1 мм. Образцы ПВС подвергались обработке пучком электронов при ускоряющем напряжении 8 кВ, давлении $3 \cdot 10^{-2}$ Торр, токе разряда от 50 и 60 А, времени обработки 150 мкс, 200 мкс и 300 мкс и количестве импульсов 1–7 [4]. Образцы ПЛА ($[-OCH(CH_3)-CO-]_n$) были получены из 5 % раствора ПЛА в хлороформе,

в процессе высыхания которого при комнатной температуре растворитель испарился, а полученные пластины разрезали до необходимых размеров (1x1 см). Образцы подвергались обработке пучком электронов при ускоряющем напряжении 8 кВ, давлении $3 \cdot 10^{-2}$ Торр, токе разряда 50–80 А, времени обработки 150 мкс и 300 мкс, количестве импульсов 1–10.

Исследование физико-химических свойств материалов после воздействия электронным пучком показало, что выявлены изменения в ИК-спектре образцов ПВС. Наблюдается заметное смещение полос поглощения или их интенсивности после воздействия электронным пучком. В спектре наблюдается появление полос в области 1710 см^{-1} , характерных для валентных колебаний карбонильной группы (C=O) и свидетельствующие об окислении поверхности ПВС [5]. Протекание реакции возможно как в результате теплового воздействия, так и вследствие присутствия избыточных электронов. Образование альдегидных групп сопровождается образованием свободного водорода, выделение которого приводит к появлению кратеров на поверхности. Уменьшение концентрации гидроксильных групп в приповерхностном слое приводит к повышению гидрофильности материалов, что может быть очень важным для медицинского применения материалов.

Для полимерных материалов из ПЛА, подвергнутых воздействию электронного пучка, не наблюдается существенных изменений в ИК спектрах. Присутствуют основные характерные для полилактида полосы. Согласно РЭМ исследований было показано, что в образце ПЛА имеются структуры с достаточно высокой степенью кристаллизации. В образце присутствуют домены различных размеров: от 7 до 65 мкм, с преобладанием 15–35 мкм. При воздействии электронным пучком наблюдаются интенсивные процессы реструктуризации в результате интенсивного энергетического воздействия. После воздействия пучком электронов распределение доменов по размерам изменяется, наблюдается преобладание доменов 95–110 мкм. Такие процессы реструктуризации приводят к повышению кристалличности материала и повышению механических свойств.

Таким образом, проведены исследования по модификации поверхности полимерных материалов электронным пучком. Установлено протекание химических реакций, улучшение физико-химических характеристик, что может быть перспективным для применения их в медицинских целях.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта РФФИ_а 15-08-05496.

Список литературы

1. Григорьев Ф.И. Ионно-плазменная обработка полимерных материалов в технологии микроэлектроники: Учебное пособие. М.: Изд-во МГИЭМ, 2008. 36 с.
2. Мякин С.В. Электронно-лучевое модифицирование функциональных материалов / С.В. Мякин, М.М. Сычев, И.В. Васильева. СПб: Изд-во ПГУПС, 2006. 104 с.
3. Брацыхин Е.А. Технология пластических масс: Учебное пособие / Е.А. Брацыхин, Э.С. Шульгина. Л.: Химия, 1982. 328 с.
4. Burdovitsin V.A. Fore-vacuum plasma-cathode electron sources / V.A. Burdovitsin, E.M. Oks. // Laser and particle beams. 2008. Vol.26, Is. 04. P. 619–635.
5. Казицына Л.А. Применение УФ, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. М.: Высшая школа, 1971. 264 с.

References

1. Grigoriev F.I. Ionno-plazmennaya obrabotka polimernykh materialov v technologii mikroelektroniki: Uchebloe posobie. M.: Izd-vo MGIEM, 2008. 36 s.
2. Myakin S.V. Elektronno-luchevoe modofitsirovanie funktsionalnykh materialov / S.V. Myakin, M.M. Sychev, I.V. Vasileva. SPb: Izd-vo PGUPS, 2006, 104 s.
3. Bratsychin E.A. Technologia plasticheskikh mass: Uchebnoe posobie / E.A. Bratsychin, E.S. Shulgina. L.: Khimia, 1982. 328 s.
4. V.A. Burdovitsin Fore-vacuum plasma-cathode electron sources / V.A. Burdovitsin, E.M. Oks. // Laser and particle beams. 2008. Vol. 26, Is. 04. P. 619–635.
5. Kazicyna L.A. Primenenie UF, IK- i YaMR-spektroskopii v organicheskoy himii / L.A. Kazicyna, N.B. Kupletskaya. M.: Vysshaya shkola, 1971. 264 s.

УДК 535.37:539.19:541.14

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ В ЖИДКИХ И ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРАХ

Прокопенко Александр Анатольевич, студент кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: alexpr898@gmail.com

Кузнецова Римма Тимофеевна, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru

Изучение фотоники новых органических люминофоров – координационных соединений Zn(II) и B(III) с дипирролилметенами в зависимости от их строения, межмолекулярных взаимодействий, температуры и т.д. является на сегодняшний день весьма актуальным в связи с возможностью использования данных соединений для создания оптических устройств различного характера, используемых в новейших технологиях, таких как лазерные среды, маркеры и зонды флуоресценции, оптические сенсоры на кислород и температуру, OLED-ы, солнечные ячейки. Для целенаправленного выбора конкретных оптических сред необходимо изучение связи структуры со свойствами.

В связи с этим перед нами была поставлена цель – изучение спектрально-люминесцентных в зависимости от фазового состояния образцов: растворов ряда комплексов дипиррометенов с цинком.

Ключевые слова: борфторидные комплексы дипиррометенов, BODIPY, цинковые комплексы дипиррометенов, фотоника, сенсоры.

SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF DIPYRROMETHENE COMPLEXES WITH Zn IN LIQUID AND FROST SOLUTIONS

Alexander A. Prokopenko, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: alexpr898@gmail.com

Rimma T. Kuznetsova, D.Sc., Professor of Department of Physical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru

The photonics researching of the new organic luminophores – coordination compounds Zn(II) and B(III) with dipyrromethenes, in according on their structure, intermolecular interactions, temperature etc. are the one of the most actual nowadays, in connection with the possibility of using these compounds for making new optical devices with different features, which are using into the new technologies, such as markers and fluorescence probes, optical sensors on oxygen and temperature, OLED-s, solar probes, laser media. It is necessary to research the connection of the structure with the properties, for a purposeful selection the structure for specific optical devices. We formulated the goal of this paper - researching spectral-luminescent of liquid and frost solutions complexes with Zn₂.

Key words: boron dipyrromethene, BODIPY, dipyrromethene complexes with Zn, photonics, sensors.

Дипиррометены простейшие представители хромофорных соединений с открытоцепной олигопиррольной структурой. Их устойчивые ковалентные комплексы с катионами p-, d-, f- элементов обладают интенсивными хромофорными свойствами в видимой области спектра. Флуоресценция дипирринов d-металлов зачастую сопоставима с таковой для бор(3)дипирринов (BODIPY) – наиболее перспективного семейства родственных по природе лиганда люминофоров. В сравнении с BODIPY, преимуществом комплексов d-металлов с пирринами является легкая «самосборка» в «мягких» условиях на ионах комплексообразователей, как в растворах, так и в биосистемах, а также высокая чувствительность спектрально-люминесцентных характеристик к природе растворителя, что обуславливает возможность практического их применения. Объектами исследования в данной работе являются комплексы цинка с дипирринами (рис. 1), синтезированные в

Институте химии растворов РАН по методикам, подробно описанным в [1], синтез соответствующих BODIPY приведен в [2].

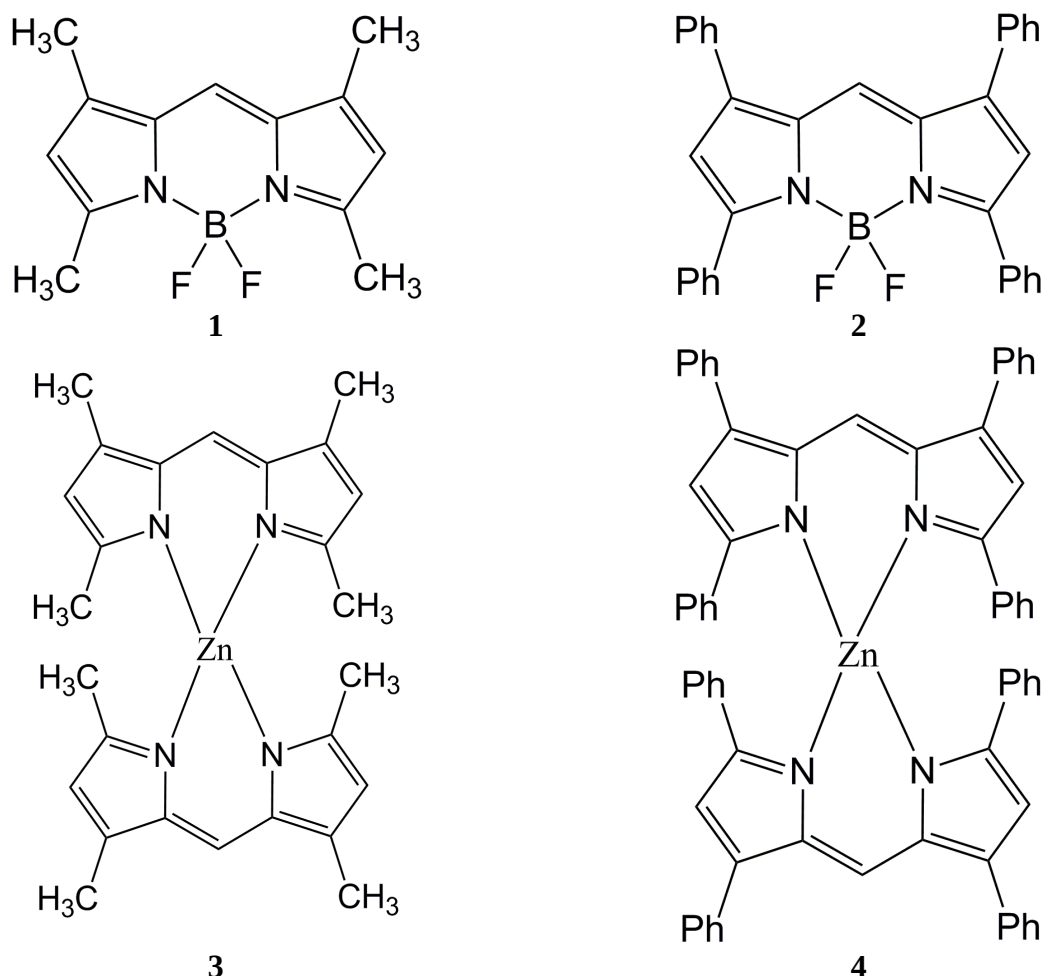


Рис.1. Структурные формулы соединений (1 – (CH₃)₄-BODIPY, 2 – (Ph)₄-BODIPY, 3 – Zn[(CH₃)₄dpm]₂, 4 – Zn[(Ph)₄dpm]₂)

Спектрально-люминесцентные характеристики растворов в этаноле и циклогексане (марки ХЧ) измерены при комнатной температуре с помощью спектрометра CM 2203 (SOLAR, Беларусь). Спектры флуоресценции, фосфоресценции, возбуждения люминесценции и времена жизни долгоживущего излучения с погрешностью 10 % в замороженном (77 K) недегазированном этаноле измерены на спектрометре CARY ECLIPSE (Varian) с криостатом Optistat-DN-100 (Oxford Instruments).

Спектрально-люминесцентные свойства цинковых комплексов дипиррометенов в сравнении с соответствующими BODIPY

Соединение, Растворитель, Температура	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{max}}$, нм, (ϵ , М ⁻¹ , см ⁻¹)	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$, нм	$\Gamma_{\text{фл}}$	$\lambda_{\text{фосф}}^{\text{max}}$, нм	$\tau_{\text{фосф}}$
(CH ₃) ₄ -BODIPY, ц/г, 295 K	350(5600) 509(70000)	516(460)	1(460)		
(CH ₃) ₄ -BODIPY, этанол, 295 K	350(4200) 504(84000)	514(440)	0,8(440)		
Zn[(CH ₃) ₄ dpm] ₂ , ц/г, 295 K	354(12000) 488(235000)	500 (350,470)	0,045(470) 0,026(360)		
Zn[(CH ₃) ₄ dpm] ₂ , этанол, 295 K	346(9750) 485(146200)	491 (360, 460)	0,008(460) 0,004(360)		

Zn[(CH ₃) ₄ dpm] ₂ , этанол, 77 К	Сп. возб. фл. 350+485 (λ _{пер} =500)	495 (360,460)		495+740+820 (360,460), 445(360)	τ ₇₄₀ ³⁶⁰ =1,2 τ ₇₄₀ ⁴⁶⁰ =11 τ ₈₂₀ ³⁶⁰ =2,1 τ ₈₂₀ ³⁶⁰ =4,2 τ ₄₅₀ ³⁶⁰ =5,6
(Ph) ₄ -BODIPY, ц/г, 295 К	346(5000) 380(4400) 568(29000)	600(555)	1(555)		
(Ph) ₄ -BODIPY, этанол, 295 К	302(37000) 350(2400) 403(2200) 566(78200)	597(520)	0,9(520) 0,3(310)		
Zn[(Ph) ₄ dpm] ₂ , ц/г, 295 К	290(120000) 400(18000) 527(197000) 572(112000)	605(290) 603 (520, 580)	0,32(290) 0,41(570)		
Zn[(Ph) ₄ dpm] ₂ , этанол, 295 К	290(162000) 400(12300) 525(297000) 570(116000)	602 (510,570)	0,0094 (310) 0,01(510) 0,05(570)		
Zn[(Ph) ₄ dpm] ₂ , этанол, 77 К	Сп.возб.фл. 303+403+525 +570 (λ _{пер} = 640)	595(290), 602 (510,570)		600+830 (290, 510,560) 465(290)	T ₆₀₀ ^{510,560} = 0,68 T ₈₃₀ ^{510,560} = 17,7

Анализ результатов показывает, что спектральные характеристики поглощения и излучения координационных соединений дипирринов определяются структурой лигандов. Их количество влияет на интенсивность поглощения. Замена комплексообразователя бора на цинк, влечет за собой повышение неплоскостности комплексов и доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения, что приводит к уменьшению флуоресценции. Особенностью комплексов цинка является наличие долгоживущего излучения в виде фосфоресценции и замедленной флуоресценции, что может быть использовано в создании сенсоров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант 14-03-90011_Бел-а).

Список литературы

1. Дудина Н.А., Никонова А.Ю., Антина Е.В. и др. // Химия гетероциклических соединений. 2013. № 12. С. 1878–1886.
2. Yutanova S.L., Kuznetsova R.T., Aksenova Yu.V. M.B. Berezin, E.N. Telminov // Rus.Phys. J. 2013. Vol.56, №3. P. 264.

References

1. Dudina N.A., Nikonova A.Yu., Antina E.V. i dr. // Himiya geterociklicheskih soedinenii. 2013. No 12. S. 1878–1886
2. Yutanova S.L., Kuznetsova R.T., Aksenova Yu.V. M.B. Berezin, E.N. Telminov // Rus.Phys. J. 2013. Vol.56, №3.P. 264.

УДК 544.452.2

СОСТАВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, СИНТЕЗИРОВАННОГО СЖИГАНИЕМ СМЕСИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ДИОКСИДАМИ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ В ВОЗДУХЕ

Роот Людмила Олеговна, канд. техн. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт физики высоких технологий, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: tolbanova@mail.ru

Ильин Александр Петрович, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт физики высоких технологий, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: ilyin@tpu.ru

Шинкевич Екатерина Викторовна, аспирант кафедры общей и неорганической химии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт физики высоких технологий, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: hartnett@sibmail.com

Козик Владимир Васильевич, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: vkozik@mail.ru

Актуальность работы. В настоящее время активно развиваются технологии производства нитридов и нитридной керамики. Нитриды представляют интерес для микроэлектроники, светотехники и приборостроения. Актуальность темы связана с поиском менее энергозатратной технологии получения тугоплавких нитридов титана и циркония.

Цель работы заключалась в получении данных о фазовом и элементном составе нитридосодержащих продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с диоксидами титана и циркония.

Методы исследования: дифференциально-термический анализ (ДТА) (термоанализатор SDT Q 600), рентгенофазовый анализ (РФА) (дифрактометр ДРОН-3,0), элементный анализ (растровый электронный микроскоп FEI Company Quanta 200 с рентгеновским микроанализатором EDAX).

Результаты: экспериментально установлено, что продукты сгорания состоят, в основном, из фаз нитридов титана, циркония и алюминия, а также фазы оксида алюминия, которые в образце распределены неравномерно: наблюдаются области повышенного и пониженного содержания этих фаз. Согласно элементному анализу, также наблюдается неравномерное распределение химически связанного азота по образцу. Применение полученных нитридосодержащих порошков после их дезагрегирования – это производство керамических материалов или получение микромонокристаллов нитридов титана, циркония и алюминия в условиях теплового взрыва.

Ключевые слова: нанопорошок алюминия, нитрид алюминия, нитрид титана, нитрид циркония, продукты сгорания.

THE STRUCTURE OF THE COMPOSITE MATERIAL, SYNTHESIZED BY COMBUSTION OF THE MIXTURE OF ALUMINUM NANOPOWDER WITH TITANIUM AND ZIRCONIUM DIOXIDES IN AIR

Liudmila O. Root, Ph.D., Associate Professor of General and Inorganic Chemistry Department, National Research Tomsk Polytechnic University, High-Technology Physics Institute, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: tolbanova@mail.ru

Alexander P. Ilyin, D.Sc., Professor of General and Inorganic Chemistry Department, National Research Tomsk Polytechnic University, High-Technology Physics Institute, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: ilyin@tpu.ru

Ekaterina V. Shinkevich, postgraduate student of General and Inorganic Chemistry Department, National Research Tomsk Polytechnic University, High-Technology Physics Institute, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: hartnett@sibmail.com

Vladimir V. Kozik, D.Sc., Professor, Head of Inorganic Chemistry Department, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: vkozik@mail.ru

Relevance of the work. Currently, the technology for nitrides and nitride ceramics production is actively developing. Nitrides are of interest for microelectronics, lighting and instrumentation. The relevance of the topic is associated with the search for a less energy-consuming technologies for refractory TiN and ZrN obtaining.

The main aim of the study was to obtain data about the phase and elemental composition of nitridecontaining combustion products of aluminum nanopowder with titanium and zirconium dioxides mixtures.

The methods used in the study: differential thermal analysis (thermoanalyzer SDT Q 600), x-ray diffraction analysis (diffractometer DRON-3,0), elemental analysis (scanning electron microscope FEI Company Quanta 200 with x-ray microanalyser EDAX).

The results: it was established experimentally that the combustion products consist of titanium, zirconium, aluminum nitrides, and aluminium oxide phases, which are unevenly distributed in the sample: there are areas of high and low content of these phases. Elemental analysis also showed uneven distribution of chemically bonded nitrogen in the sample. Application of the received nitridecontaining powders after disaggregation is the production of ceramic materials or synthesis of micromonocrystals of titanium, zirconium and aluminum nitrides in conditions of thermal explosion.

Key words: aluminum nanopowder, aluminum nitride, titanium nitride, zirconium nitride, combustion products.

Синтез сжиганием является низко энергозатратным способом получения различного вида материалов. Энергия требуется для инициирования самопроизвольного процесса, реагентами которого обычно являются кислород и азот. Ранее были синтезированы нитриды титана и циркония в условиях горения смесей нанопорошка (НП) алюминия с диоксидами титана и циркония в воздухе [1]. В определенных условиях горения также синтезированы микромонокристаллы нитрида алюминия [2]. Процесс формирования нитридов происходит при высокой температуре в условиях теплового взрыва [2]. Неравномерное распределение кристаллических фаз продуктов сгорания является следствием неравновесности протекания физико-химических процессов при горении. В работе использовали грубодисперсные порошки диоксидов титана и циркония и НП алюминия, полученный с помощью электрического взрыва проводников [3]. Приготовление смесей проводили в соответствии с методикой, указанной в работе [1], состав образцов приведен в табл.

Состав исходных смесей

		№ образца					
		1	2	3	4	5	6
Состав образца, мольн. %	НПАl	100	70	70	70	70	70
	TiO ₂	0	7,5	10,0	15,0	20,0	22,5
	ZrO ₂	0	22,5	20,0	15,0	10,0	7,5

Предварительно проводили оценку смесей на пирофорность: было определено влияние оксидов на параметры химической активности НП алюминия [4], которые рассчитывали на основе данных ДТА. Результаты показали, что исследуемые смеси не пирофорны (температура начала окисления 440...475 °С) и устойчивы к трению. Добавки диоксидов снижали скорость окисления на первой стадии, степень окисленности и величину удельного теплового эффекта на стадии окисления НП алюминия в 4 раза. Добавки ускоряли (выше температуры 750 °С) процесс окисления алюминия, оставшегося после первой стадии, хотя доля этого алюминия уменьшилась. Максимальная степень окисленности наблюдалась для образца № 3.

Синтез продуктов сгорания осуществляли в соответствии с методикой, указанной в работе [1]. Был проведен микроанализ поверхности агломерата, в частности, изучено линейное распределение элементов на поверхности образца. Для проведения микроанализа были выбраны несколько участков сканирования и линии, вдоль которых было проведено сканирование. Обнаружены следующие элементы: алюминий, цирконий, титан, кислород, азот и углерод. Большей неравномерностью распределения характеризуются алюминий, цирконий и титан, остальные элементы имеют относительно равномерное распределение. Наблюдается корреляция между интенсивностью поглощения монохроматического излучения цирконием и алюминием.

Продукты сгорания исследуемых смесей содержали 12,2...15,6 ат. % связанного азота, который, согласно РФА, входил в их состав в виде самостоятельных кристаллических фаз. Вытеснение кислорода азотом из оксидов с точки зрения термодинамики не возможно: энергия Гиббса такого процесса положительна. Химическое связывание азота, наиболее вероятно, обусловлено восстановительной способностью алюминия при высоких температурах (в процессе горения она достигает 2200...2400 °С) [5]. В этих условиях алюминий восстанавливает диоксиды до субоксидов (TiO и ZrO) или до металлов, которые взаимодействуют с азотом воздуха. Эти процессы термодинамически разрешены и приводят к образованию соответствующих нитридов. В результате этого получение нитридсодержащих керамических порошков осуществляется с помощью синтеза сжиганием смесей НП алюминия с диоксидами титана и циркония.

Таким образом, при сжигании смесей НП алюминия с диоксидами титана и циркония в воздухе в продуктах формируются фазы нитридов алюминия, титана и циркония. Особенностью химического состава продуктов сгорания в воздухе исследованных смесей является неравномерное распределение элементов по образцу: имеются области повышенного содержания связанных металлов, кислорода, азота.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-03-05385 А и госзадания «Наука».

Список литературы

1. Амелькович Ю.А., Астанкова А.П., Толбанова Л.О., Ильин А.П. Синтез нитридов титана и циркония сжиганием в воздухе смесей их оксидов с нанопорошком алюминия // Новые огнеупоры. 2007. № 11. С. 64–67.
2. Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Рот Л.О. Рост монокристаллов нитрида алюминия в условиях теплового взрыва // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37, № 20. С. 49–53.
3. Назаренко О.Б., Ильин А.П., Тихонов Д.В. Электрический взрыв проводников. Получение нанопорошков металлов и тугоплавких неметаллических соединений. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH&Co/KG, 2012. 274 с.
4. Il'in A.P., Gromov A.A., Yablunovskii G.V. Reactivity of aluminum powders // Combustion, explosion and shock waves. 2001. Vol. 37, № 4. P. 418–422.
5. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. Томск: изд-во Том. ун-та, 2002. 154 с.

References

1. Amel'kovich Yu.A., Astankova A.P., Tolbanova L.O., Il'in A.P. Sintez nitridov titana i cirkoniya szhiganiem v vozduhe smesej ih oksidov s nanoporoshkom alyuminiya // Novye огнеупоры. 2007. No 11. S. 64–67.
2. Il'in A.P., Mostovschikov A.V., Root L.O. Rost monokristallov nitrida alyuminiya v usloviyah teplovogo vzryva // Pis'ma v ZhTF. 2011. T. 37, No 20. S. 49–53.
3. Nazarenko O.B., Il'in A.P., Tihonov D.V. `Elektricheskiy vzryv provodnikov. Poluchenie nanoporoshkov metallov i tugoplavkih nemetallicheskih soedinenij. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH&Co/KG, 2012. 274 s.
4. Il'in A.P. Reactivity of aluminum powders // Combustion, explosion and shock waves. 2001. Vol. 37, No 4. P. 418–422.
5. Il'in A.P., Gromov A.A. Gorenje alyuminiya i bora v sverhtonkom sostoyanii. Tomsk: izd-vo Tom. un-ta, 2002. 154 s.

УДК: 544.163.2

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ *n*-НОНАНА С ФТОР-, СЕРА- И КИСЛОРОД- СОДЕРЖАЩИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Русакова Наталья Петровна, соискатель, заведующая Базовой учебной лабораторией общей физики, Тверской государственный университет, физико-технический факультет, 170002, г. Тверь, Садовый пер-к, 35, E-mail: a002186@mail.ru

Орлов Юрий Димитриевич, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики, Тверской государственный университет, физико-технический факультет, 170002, г. Тверь, Садовый пер-к, 35, E-mail: Yuriy.Orlov@tversu.ru

Туровцев Владимир Владимирович, д-р физ.-мат. наук, доцент, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверской государственной медицинской академии Росздрава РФ. 170100, г. Тверь, ул. Советская, 4, E-mail: turtsma@tversu.ru

Чернова Елена Михайловна, канд. физ.-мат. наук, ведущий инженер-лаборант Базовой учебной лаборатории общей физики, Тверской государственный университет, физико-технический факультет, 170002, г. Тверь, Садовый пер-к, 35, E-mail: chernova_elena_m@mail.ru

Котомкин Алексей Викторович, аспирант, ведущий инженер-лаборант Базовой учебной лаборатории общей физики, Тверской государственный университет, физико-технический факультет, 170002, г. Тверь, Садовый пер-к, 35, E-mail: prospectpobedy@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью изучения влияния индуктивного эффекта на электронные параметры групп. Целью данного исследования стало выявление общих закономерностей, проявляющихся в распределении электронной энергии линейных молекул $C_9H_{19}-X$, где $X = F, C(O)S^{II}H, S^{II}H, C(S^{II})OH, O-S^{II}-OH$ (в состав заместителя X входит двухвалентная сера S^{II}), $S^{VI}(O)CH, S^{VI}(O)(O)H, C\equiv S^{VI}H=O$ (входит шестивалентная сера S^{VI}), $C=S^{IV}-OH, S^{IV}(O)OH, CH=S^{IV}=O, CH=S^{IV}H_2$ (содержит четырехвалентную серу S^{IV}), $OH, C(O)H$ и $C(O)OH$ на основе положений и принципов модели QTAIM. Методом B3LYP/6-311++g(3df,3pd) 6d 10f в программе GAUSSIAN 03 проведена оптимизация строения $n-C_9H_{19}-X$, с помощью программы AIMALL вычислена энергия «топологических» атомов $E(Q)$ и суммированием получены энергии групп $E(R)$. Результаты: выявлены параметры переносимости групп.

Ключевые слова: электронная плотность, индуктивный эффект, квантовая теория атомов в молекулах.

STUDING THE ELECTRONIC STRUCTURE OF *n*-NONANE WITH FLUORO-, SULFUR- AND OXYGEN- CONTAINING SUBSTITUENTS

Nataly P. Rusakova, applicant, Head of Basic Learning Laboratory of General Physics, Tver State University, Physico-Technical Faculty, 35, Sadovy lane, Tver, 170002, Russia, E-mail: a002186@mail.ru

Yurij D. Orlov, D.Sc., Professor, Head of the Department of General Physics, Tver State University, Physico-Technical Faculty, 35, Sadovy lane, Tver, 170002, Russia, E-mail: Yuriy.Orlov@tversu.ru

Vladimir V. Turovtsev, Ph.D., Associate Professor, Head of the Department of Physics, Mathematics and Medical Informatics Tver State Medical Academy of the Russian Federation, 4, Sovetskaya Street, Tver, 170100, Russia, E-mail: turtsma@tversu.ru

Elena M. Chernova, Ph.D., a Leading engineer-laboratorian of Basic Learning Laboratory of General Physics, Tver State University, Physico-Technical Faculty, 35, Sadovy lane, Tver, 170002, Russia, E-mail: chernova_elena_m@mail.ru

Alexey V. Kotomkin, postgraduate student, Leading engineer-laboratorian of Basic Learning Laboratory of General Physics, Tver State University, Physico-Technical Faculty, 35, Sadovy lane, Tver, 170002, Russia, E-mail: prospectpobedy@mail.ru

The relevance of the work is to explore the influence of inductive effect on the group electron parameters. The main aim was to identify common regularities that are manifested in the distribution of electronic energy of linear molecules $C_9H_{19}-X$, where $X = F, C(O)S^{II}H, S^{II}H, C(S^{II})OH, O-S^{II}-OH, S^{VI}(O)CH, C\equiv S^{VI}H=O, C=S^{IV}-OH, S^{IV}(O)OH, CH=S^{IV}=O, CH=S^{IV}H_2, S^{VI}(O)(O)H, OH, C(O)H$ and $C(O)OH$ based on the principles of model QTAIM. The optimized geometries of molecules $n-C_9H_{19}-X$ were obtained by method B3LYP in the program GAUSSIAN 03, and using AIMALL the energy of "topological" atoms $E(Q)$ were calculated and summarized in the energy of groups $E(R)$. Results: the parameters of transferable groups were found.

Key words: electron density, inductive effect, quantum theory of atoms in molecules.

Разработка новых многофункциональных материалов и перспективных химических технологий базируется на знании свойств веществ. Большинство теоретических прогностических исследований требуют использования квантовохимических подходов [1]. Изучение распределения электронной плотности в рамках QTAIM [2] показало, что прогнозируемое экстенсивное свойство соединения может быть представлено в виде суммы парциальных свойств его фрагментов.

Моделирование многоатомных молекул из фрагментов должно учитывать дальнедействующие электронные взаимодействия – индуктивный эффект (*I*-эффект) [3–4]. Так распространение *I*-эффекта вдоль алкильной цепи выражается в отличии электронных параметров групп CH_2 (полных энергий ($E(\text{CH}_2)$), зарядов и объёмов) от «стандартных» (невозмущённых).

В течение последних лет нами проводится работа по определению электронных свойств функциональных групп в гетероатомных соединениях [5–6]. Проведённое рассмотрение позволило определить индуктивное влияние заместителей, содержащих кислород, фтор и серу. Для этого были подобраны структуры, содержащим «стандартные» CH_2 (линейная цепь из восьми метиленов, в электронных параметрах которых не наблюдается заметного влияния со стороны концевых фрагментов).

Оптимизация геометрий $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-X}$, где $\text{X} = \text{F}$, $\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}$, $\text{O-S}^{\text{II}}\text{-OH}$ (в состав заместителя входит двухвалентная сера S^{II}), $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}$, $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}$, $\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}$ (содержит шестивалентную серу S^{VI}), $\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$, $\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}$, $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$, $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$ (присутствует четырехвалентная сера S^{IV}), OH , $\text{C}(\text{O})\text{H}$ и $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ была проведена в программе GAUSSIAN 03 [7]. Энергия $E(\Omega)$ «топологических атомов» Ω вычислена численным интегрированием в пределах межатомных поверхностей и изоповерхности электронной плотности 0,001 а.е. с помощью программы AIMALL [8] в рамках QTAIM [2]. Параметры функциональных групп $E(R)$ были получены суммированием соответствующих характеристик Ω и представлены в таблице. Погрешность расчёта $E(R)$ составляла не более 0,001 а.е. (1 а.е. энергии = 2625,5 кДж/моль). Найденные в ходе квантово-химических расчётов парциальные E_{total} зависят от выбранного базиса и метода, а также погрешности вириального коэффициента (отклонение его модуля от 2), поэтому E_{total} в таблице указаны с тремя цифрами после запятой.

В $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-F}$ и $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-C}(\text{O})\text{OH}$ энергии «невозмущённых» групп CH_3 и CH_2 равны –39,907 а.е. и –39,306 а.е. соответственно [табл.]. В $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}(\text{O})\text{H}$ и $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-OH}$ значения энергий групп CH_3 в пределах расчётной погрешности равны –39,916 а.е. В $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-OH}$ отличие $E(\text{CH}_2)$ от «стандартной» характеристики наблюдается только на первой CH_2 от OH фрагмента. *I*-эффект в метиленах выражается в увеличении $E(\text{CH}_2)$ по сравнению со «стандартными». Исключением являются $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{F}$ и $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}(\text{O})\text{H}$, включающие CH_2 с более низкой энергией относительно с "переносимых" E и находящихся под влиянием гетероатомного фрагмента. Это явление позволяет определить такие CH_2 в цепи, для которых наиболее вероятны реакции алкилирования.

Энергия $E(R)$ концевых заместителей (последние два столбца таблицы) зависит от их состава. Величина E набора атомов CSOH изменяется от –513,020 а.е. у $\text{C}(\text{O})\text{SH}$ до –512,893 а.е. для $\text{S}(\text{O})\text{CH}$; в SO_2H группах полная энергия принимает значения от –550,370 а.е. для O-S-OH до –550,100 а.е. в $\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{H}$. У тиолового заместителя $E(=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2) = -400,206$ а.е., что на 0,524 а.е. ниже значения электронной энергии тиольной группы SH (табл.). Таким образом, в зависимости от атомов, составляющих X , соотношение их $E(\text{X})$ выглядит следующим образом: $E(\text{SH}) > E(\text{CSOH}) > E(\text{SO}_2\text{H})$. При сравнении E фрагментов $\text{C}(\text{O})\text{H}$, $\text{C}(\text{O})\text{OH}$, F и OH с энергетическими характеристиками SH , CSOH и SO_2H отмечается такая зависимость их энергий: $E(\text{OH}) > E(\text{F}) > E(\text{C}(\text{O})\text{H}) > E(\text{C}(\text{O})\text{OH}) > E(\text{SH}) > E(\text{CSOH}) > E(\text{SO}_2\text{H})$.

Энергия групп $-E(R)$ в $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-X$, где $X = \text{F}$, $\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}$, $\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}$, $\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}-\text{OH}$, $\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}$, $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$, $\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{OH}$, $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{OH}$, $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}$, $\text{S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{C}(\text{O})\text{H}$, $\text{C}(\text{O})\text{OH}$, OH и $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$, в а.е.

CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	$E(X)$	X
39,907	39,291	39,308	39,306	39,307	39,303	39,301	39,310	38,980	100,422	F
39,842	39,227	39,243	39,242	39,242	39,239	39,243	39,225	39,239	513,004	$\text{C}(\text{S})\text{OH}$
39,842	39,227	39,243	39,242	39,242	39,240	39,241	39,223	39,241	513,020	$\text{C}(\text{O})\text{SH}$
39,842	39,227	39,243	39,242	39,241	39,238	39,237	39,216	39,235	512,893	$\text{S}(\text{O})\text{CH}$
39,842	39,227	39,243	39,242	39,242	39,240	39,242	39,247	39,165	512,972	$\text{C}=\text{S}-\text{OH}$
39,842	39,228	39,242	39,243	39,243	39,240	39,242	39,226	39,179	512,924	$\text{C}\equiv\text{SH}=\text{O}$
39,842	39,227	39,244	39,242	39,242	39,240	39,241	39,235	39,195	513,006	$\text{CH}=\text{S}=\text{O}$
39,840	39,225	39,241	39,240	39,240	39,237	39,236	39,243	38,987	550,370	$\text{O}-\text{S}-\text{OH}$
39,840	39,225	39,241	39,240	39,239	39,239	39,235	39,223	39,278	550,110	$\text{S}(\text{O})\text{OH}$
39,840	39,226	39,242	39,240	39,240	39,238	39,234	39,219	39,280	550,100	$\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{H}$
39,845	39,230	39,246	39,245	39,245	39,245	39,245	39,247	39,204	438,852	$\text{CH}=\text{SH}_2$
39,840	39,225	39,241	39,240	39,239	39,238	39,237	39,227	39,212	399,682	SH
39,915	39,299	39,315	39,314	39,314	39,312	39,313	39,295	39,326	114,119	$\text{C}(\text{O})\text{H}$
39,917	39,301	39,317	39,316	39,316	39,313	39,313	39,317	39,031	76,263	OH
39,905	39,289	39,305	39,304	39,304	39,302	39,303	39,286	39,291	189,521	$\text{C}(\text{O})\text{OH}$

В работе найдены полные парциальные энергии функциональных групп в $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-X$, где $X = \text{F}$, $\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}$, $\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}$, $\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}-\text{OH}$, $\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}$, $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$, $\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{OH}$, $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{OH}$, $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}$, $\text{S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{C}(\text{O})\text{H}$, $\text{C}(\text{O})\text{OH}$, OH и $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$, определены переносимые группы и их параметры.

Работа частично поддержана грантом РФФИ (проект 14-03-97502)

Список литературы

- Хельтье Х.-Д., Зипль В., Роньян Д., Фолкерс Г., Молекулярное моделирование: теория и практика. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. 318 с.
- Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
- Паулинг Л. (Полинг) Природа химической связи, М., Л., 1947. 440 с.
- Верещагин А. Н. Индуктивный эффект. М.: Наука. 1987. 326 с.
- Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. //Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84(9). С. 1578–1580.
- Туровцев В. В., Орлов Ю. Д. // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 7. С. 29–31.
- Frisch M. J., Trucks G. W. at all. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
- AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, 2010 (<http://aim.tkgristmill.com>).

References

- Höltje H.-D., Sippl W., Rognan D., Folkers G., Molecular Modeling: Basic Principles and Applications. Weinheim: Wiley-VCH. 2003. 310 p.
- Bader R.F.W., Atoms in molecules. Quantum theory, Oxford University Press, Oxford. 1990.
- Pauling L., Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, NY, 2nd ed. 1939.
- Vereschagin A. N. Induktivnyj `effekt. M.: Nauka. 1987. 326 с.
- Rusakova N.P., Turovcev V.V., Orlov Yu.D. //Zhurnal prikladnoj himii. 2011. T. 84(9). S. 1578–1580.
- Turovcev V. V., Orlov Yu. D. // Himicheskaya fizika. 2014. T. 33. No 7. S. 29–31.
- Frisch M. J., Trucks G. W. at all. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
- AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, 2010 (<http://aim.tkgristmill.com>).

УДК 544.022

СИНТЕЗ СЛОЖНОГО СУЛЬФИДА В СИСТЕМЕ $\text{EuS-Gd}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{2-x}\text{S}$

Русейкина Анна Валерьевна, канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической и физической химии, Тюменский государственный университет, Институт химии, 634003, Россия, г. Тюмень, ул. Семакова, 10, E-mail: adeschina@mail.ru

Денисенко Юрий Григорьевич, студент, Тюменский государственный университет, Институт химии, 634003, Россия, г. Тюмень, ул. Семакова, 10, E-mail: quimica-de-espana@yandex.ru

Кольцов Семен Игоревич, студент, Тюменский государственный университет, Институт химии, 634003, Россия, г. Тюмень, ул. Семакова, 10, E-mail: senjakolt@ya.ru

Актуальность работы обусловлена тем, что свойства соединений типа ALnBS_3 ($A = \text{Pb, Eu, Sr}$; $B = \text{Cu, Ag}$) предопределяют их потенциальную значимость при использовании в качестве оптоэлектронных, термоэлектрических, тензометрических, полупроводниковых, магнитных материалов, люминофоров. Число известных неметаллических ферромагнетиков пока невелико. Соединения EuLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Y, Eu}$), содержащих немагнитные ионы Ln, демонстрируют ферромагнитное упорядочение ионов Eu^{2+} при 3,4–4,4 К. Сложный сульфид EuGdCuS_3 классифицирован как ферримагнетик L-типа с ферримагнитным переходом при 5,0 К, а EuLuCuS_3 – как мягкий ферромагнетик с ферромагнитным переходом при 5,4 К [1]. Соединения EuLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Tm}$), содержащие магнитные ионы Ln, проявляют ферримагнитный переход около 5,0 К: 5,4 К для EuTbCuS_3 , 5,3 К для EuDyCuS_3 , 5,4 К для EuTmCuS_3 . Ион Eu^{2+} обуславливает магнитные свойства соединений EuYCuS_3 , Eu_2CuS_3 , EuLuCuS_3 [1, 2]. В работе [3] изучена кристаллическая структура BaLnAgS_3 . Близость ионных радиусов определяет возможность изоморфного замещения ионов бария на ионы европия, и образование новых соединений EuLnAgS_3 .

Цель работы: заключалась в получении и изучении структуры нового сложного сульфида в системе $\text{EuS-Gd}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{2-x}\text{S}$.

Методы исследования: рентгенографические исследования проведены при температуре 298 К на дифрактометре «PANalytical X'Pert PRO», оснащенный детектором PIXcel. Порошковый образец приготовлен путем растирания с добавлением октана в агатовой ступке. Рентгенограмма снята в интервале углов дифракции $10^\circ \leq 2\theta \leq 125^\circ$. Параметры решетки определены с помощью программы «ITO». Кристаллическая структура уточнена по порошковым данным методом минимизации производной разности (МПР) по полному профилю рентгенограммы, с учетом эффектов преимущественной ориентации, анизотропного уширения пиков и шероховатости поверхности образца. Пространственная группа установлена по анализу законов погасания. Для визуализации кристаллических структур на атомном уровне использовался пакет программного обеспечения Diamond 3.

Ключевые слова: кристаллическая структура, сложные сульфиды редкоземельных элементов, рентгеноструктурные исследования, трехкомпонентные системы.

SYNTHESIS OF COMPLEX SULFIDE IN $\text{EuS-Gd}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{2-x}\text{S}$ – SYSTEM

Anna V. Ruseikina, Ph.D., Associate Professor of inorganic and physical chemistry, Tyumen State University, Institute of Chemistry, 10, Semakova Street, Tyumen, 634003, Russia, E-mail: adeschina@mail.ru

Yuriy G. Denisenko, student, Tyumen State University, Institute of Chemistry, 10, Semakova Street, Tyumen, 634003, Russia, E-mail: quimica-de-espana@yandex.ru

Semyon Ig. Koltsov, student, Tyumen State University, Institute of Chemistry, 10, Semakova Street, Tyumen, 634003, Russia, E-mail: senjakolt@ya.ru

ALnBS_3 -compounds ($A = \text{Pb, Eu, Sr}$; $B = \text{Cu, Ag}$) exhibit optoelectronic, thermoelectric, semiconductive, magnetic, luminiferous properties. There only few known non-metallic ferromagnetics, such as EuLnCuS_3 (non-magnetic ions $\text{Ln} = \text{Y, Eu}$) demonstrates ferromagnetic interaction of Eu^{2+} -ions under 3,4–4,4 K. EuLnCuS_3 -compounds contained magnetic ions $\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Tm}$ demonstrates ferrimagnetic transition between 5,0–5,4 K. Ions Eu^{2+} determine magnetic properties of EuYCuS_3 , Eu_2CuS_3 , EuLuCuS_3 [1, 2].

Crystal structure of BaLnAgS_3 was investigated [3]. Close ionic radiuses for Ba and Eu provide opportunity for isomorphic substitution and generation of new EuLnAgS_3 -compounds.

Purpose of the study is to synthesize and investigate structure of new complex sulfide in $\text{EuS-Gd}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{2-x}\text{S}$ -system.

X-ray investigation of the sample was carried out at 298° K using “PANalytical X'Pert PRO” diffractometer with PIXcel detector. Samples were pestled with octane in agate mortar. X-ray pattern was produced under diffraction angle bracket of $10^\circ \leq 2\theta \leq 125^\circ$. Lattice constants were determined with „ITO“-software. The crystal structure of EuGdAgS_3 was

revealed by derivative difference minimization (DDM) method to X-ray powder diffraction data taking into account effects of main orientation, anisotropic broadening of peaks and asperity of sample surface. Space group of symmetry for the compound was determined from the extinction law analysis of diffractograms. Atomic structures were drawn with Diamond 3-software.

The results: the crystal structure of the EuGdAgS_3 complex sulfide synthesized for the first time has been solved by X-ray powder diffraction.

Key words: complex sulfides of rare earths, crystal structure, X-ray diffraction analysis, ternary system.

Синтез соединения EuGdAgS_3 проводили сплавлением шихты сульфидов в соотношении $2\text{EuS}:1\text{Gd}_2\text{S}_3:1\text{Ag}_{2-x}\text{S}$. Сульфиды EuS , Gd_2S_3 получены из оксидов косвенным методом в потоке H_2S и CS_2 при 1300 К. Соединение $\text{Ag}_{1,985}\text{S}$ получено из элементарных Cu и S ампульным методом (строго стехиометрического состава Ag_2S не образуется, сульфидная фаза имеет состав $\text{Ag}_{1,99-1,97}\text{S}$). Смесь сульфидов в графитовом тигле помещали в кварцевый реактор, который вакуумировали, продували аргоном. Тигель нагревали индукционным воздействием в генераторе токов высокой частоты (ТВЧ), в течение 2 мин выдерживали вблизи температуры плавления при постоянном встряхивании. Момент плавления наблюдали визуально. Термообработку повторяли три раза. Образец отжигали в вакуумированной и запаянной кварцевой ампуле при 1170 К в течение 3 мес. По данным порошковой рентгеновской дифракции в образце, кроме основной фазы EuGdAgS_3 , изоструктурной BaErAgS_3 есть примесь $(\text{Eu,Gd})_3\text{S}_4$. Соединение EuGdAgS_3 имеет моноклинную сингонию, пр.гр. $C12/m1$, СТ BaErAgS_3 с параметрами элементарной ячейки: $a = 17,317(1)$, $b = 3,9683(2)$, $c = 8,3174(4)$ Å, $\beta = 103,94^\circ$ (рис. 1). Кристаллическая структура соединения EuGdAgS_3 имеет слоисто-блочное строение (рис. 2, табл.). Тригональные бипирамиды AgS_5 соединены друг с другом ребрами $\text{S}(4)\text{S}(4)$ и вершинами $\text{S}(4)$ вдоль оси b и вершинами $\text{S}(3)$ и $\text{S}(4)$ вдоль оси c образуют параллельные двумерные слои в плоскости $c-b$. Между слоями располагаются семикоординированные атомы Eu и шестикоординированные атомы Gd . Октаэдры GdS_6 соединены между собой вершинами $\text{S}(4)$ вдоль оси a и ребрами $2\times\text{S}(1)\text{S}(2)$, расположенными вдоль оси c и ребрами $2\times\text{S}(1)\text{S}(1)$. Октаэдры GdS_6 и тригональные бипирамиды AgS_5 соединяются ребрами $2\times\text{S}(2)\text{S}(4)$ и $2\times\text{S}(1)\text{S}(4)$ образуют трехмерную структуру с каналами вмещающими ионы Eu . Одношапочные тригональные призмы EuS_7 соединены попарно ребрами $2\times\text{S}(2)\text{S}(2)$ и гранями $2\times\text{S}(1)\text{S}(2)\text{S}(3)$ вдоль оси b , пары соединяются друг с другом вершинами $\text{S}(3)$, расположенными вдоль оси b , образуя параллельные двумерные слои в плоскости $b-a$.

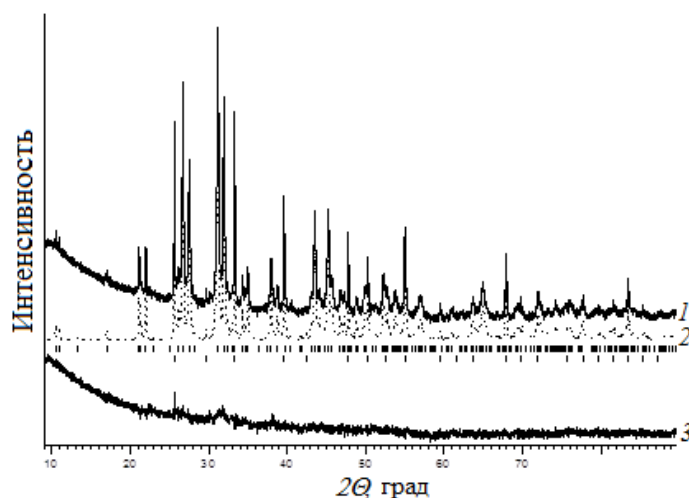


Рис. 1. Экспериментальная (1), расчетная (2) и разностная (3) дифрактограммы образца составов $2\text{EuS}:1\text{Gd}_2\text{S}_3:1\text{Ag}_{2-x}\text{S}$ после уточнения структуры методом МПР. Положения пиков основной фазы показаны штрихами

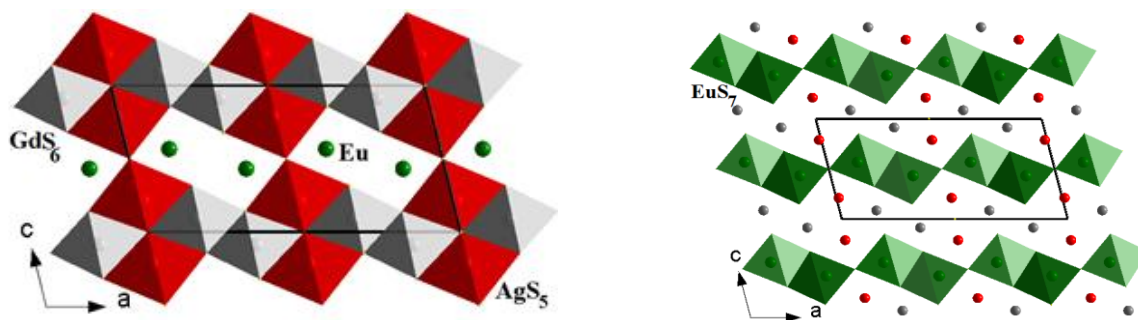


Рис. 2. Перспективные проекции [010] структуры соединения EuGdAgS_3

Координаты атомов, тепловые параметры структуры EuGdAgS_3

Атом	x/a	y/b	z/c	U
Gd	0,1628(2)	0	0,086(1)	0,0196(23)
Eu	0,1350(2)	0	0,568(1)	0,0055(19)
Ag	0,5103(6)	0	0,2110(7)	0,0723(49)
S(1)	0,327(1)	0	0,144(7)	0,014(10)
S(2)	0,679(1)	0	0,321(7)	0,008(10)
S(3)	0	1/2	1/2	0,014(8)
S(4)	0	0	0	0,035(13)

По данным порошковой рентгеновской дифракции определена кристаллическая структура впервые синтезированного сложного сульфида EuGdAgS_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке НИР государственного задания № 2014/228 № 996.

Список литературы

1. Wakeshima, M. Crystal structures and magnetic properties of novel rare-earth copper sulfides, EuRCuS_3 (R = Y, Gd–Lu) / M. Wakeshima, F. Furuuchi, Y. Hinatsu // J. of Physics: Condensed Matter. 2004. Vol. 16. P. 5503–5518.
2. Furuuchi, F. Magnetic properties and (151) Eu Mossbauer effects of mixed valence europium copper sulfide, Eu_2CuS_3 / F. Furuuchi, M. Wakeshima, Y. Hinatsu // J. of Solid State Chemistry. 2004. Vol. 177. No 11. P. 3853–3858.
3. Christuk, A. E. New Quaternary Chalcogenides BaLnMQ_3 (Ln = Rare Earth; M = Cu, Ag; Q = S, Se). Structures and Grinding-Induced Phase Transition in BaLaCuQ_3 / A. E. Christuk, P. Wu, J. A. Ibers // J. of Solid State Chemistry. 1994. Vol. 110. P.330–336.

УДК 546.824-31

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ФТОРСОДЕРЖАЩИЙ ДИОКСИД ТИТАНА: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Садовников Алексей Александрович, аспирант, Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Лаборатория методов получения и диагностики наноматериалов, 119991, Россия, ГСП-1, Москва, Ленинский просп., 31, E-mail: trinki13@gmail.com

Баранчиков Александр Евгеньевич, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Лаборатория методов получения и диагностики наноматериалов, 119991, Россия, ГСП-1, Москва, Ленинский просп., 31, E-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Фотокатализаторы имеют большое значение в преобразовании солнечной энергии и разложении загрязнителей окружающей среды. За прототип фотокатализатора принято считать диоксид титана (TiO_2), так как он обладает высокой фотоокислительной способностью, термической стабильностью, фото- и хемо- антикоррозионными свойствами и достаточно дешев. В частности, фторирование фотокатализатора может быть использовано для модификации его поверхностных и объемных свойств, а, следовательно, для повышения их фотокаталитической активности. Нанокристаллический фторсодержащий диоксид титана был получен в гидротермально-микроволновых условиях кристаллизацией диоксида титана из ксерогеля диоксида титана в водном растворе NH_4F . Полученный таким образом фторсодержащий TiO_2 показал превосходную фотокаталитическую активность в реакции фоторазложения красителя кристаллического фиолетового, значение которой в два раза выше, чем фотокаталитическая активность коммерческого диоксида титана Evonik Aeroxide® TiO_2 P25. Образцы диоксида титана были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, а также, низкотемпературной адсорбции азота. Мы показали, что температура гидротермальной обработки и концентрация фторида аммония в реакционной смеси имеет огромное влияние на микроструктуру и фотокаталитическую активность, получаемых образцов диоксида титана. Мы также показали, что ионы фтора расположены преимущественно на поверхности наночастиц TiO_2 .

SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY NANOCRYSTALLINE FLUORINE-CONTAINING TITANIUM DIOXIDE

Alexey A. Sadovnikov, postgraduate student, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, 31, Leninsky Avenue, Moscow, 119991, Russia, E-mail: trinki13@gmail.com

Alexander E. Baranchikov, Ph.D., Senior Researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, 31, Leninsky Avenue, Moscow, 119991, Russia, E-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Semiconductor photocatalysts are of great significance in solar energy conversion and environmental remediation. As a prototype photocatalyst, titanium dioxide has received the greatest attention due to its strong photooxidation power, cost effectiveness, and longterm stability against photo- and chemical-corrosion. In particular, fluorination of semiconductor photocatalysts can be employed to modify their surface and bulk properties, and consequently, to enhance their photocatalytic performance. Nanocrystalline fluoride-containing titania was prepared using microwave-assisted hydrothermal crystallization of solutions titania in NH_4F aqueous solution. Thus obtained fluoride-containing TiO_2 has shown excellent photocatalytic activity in the reaction of crystal violet dye photodegradation – twofold higher than photocatalytic activity of commercial Evonik Aeroxide® TiO_2 P25. Titania samples were characterized by X-ray diffraction, low temperature nitrogen adsorption. We have shown that hydrothermal treatment temperature and the concentration of ammonium fluoride in the reaction mixture has the most significant effect on the microstructure and photoactivity of titania. We have also demonstrated that in fluorinated titania fluorine ions are located predominantly on the surface of TiO_2 nanoparticles.

Нанокристаллический диоксид титана и материалы на его основе широко используются в качестве фотокатализаторов при очистке воды и воздуха от различных загрязнений, а также в составе электрохимических устройств, преобразующих энергию солнца. В ряде недавних работ было показано, что увеличение фотокаталитической активности диоксида титана возможно при синтезе диоксида титана в среде, содержащей фторид-анионы [1–3]. При этом фторид-анионы могут входить как в подрешетку кислорода, так и сорбироваться на поверхности TiO_2 . В то же время, вопрос о преимущественной локализации фтора в структуре диоксида титана в зависимости от метода синтеза остается во многом открытым.

Целью настоящей работы являлась разработка методов синтеза фторсодержащего диоксида титана с использованием гидротермально-микроволновой обработки, а также исследование фотокаталитической активности получаемых материалов.

В ходе выполнения работы было проведено систематическое исследование влияния условий гидротермально-микроволнового синтеза диоксида титана в присутствии NH_4F на его физико-химические характеристики и фотокаталитическую активность. Показано, что с увеличением температуры (170–200 °C) и продолжительности (30–160 мин) гидротермально-микроволновой обработки происходит заметное увеличение размера частиц (от ~9 до ~20 нм), а также закономерное снижение величины удельной площади поверхности (от ~250 до ~100 м²/г) TiO_2 . Увеличение концентрации фторида аммония (от 0,25 до 1 М) в

реакционной смеси приводит к возрастанию удельной площади поверхности (от ~ 100 до ~ 250 м²/г). На рис. 1 показана зависимость концентрации кристаллического фиолетового от продолжительности облучения раствора в присутствии трех различных образцов нанокристаллического диоксида титана: Evonik Aeroxide® TiO₂ P25 промышленного фотокатализатора, образца синтезированного при 200 °С в 1 М растворе NH₄F, и образца синтезированного при 200 °С в дистиллированной воде. Полученные кинетические данные наилучшим образом описываются уравнением нулевого порядка. Из данных рисунка можно сделать вывод, что фторсодержащий диоксид титана, получаемый гидротермально-микроволновой обработкой ксерогелей гидратированного диоксида титана в присутствии 1М NH₄F, характеризуется фотокаталитической активностью в реакции разложения красителя кристаллического фиолетового, превышающей аналогичную величину для коммерческого фотокатализатора Evonik Aeroxide® TiO₂ P 25 в 1,5–2 раза.

Изменение pH суспензии показал определенное воздействие на фотокаталитическую активность, как фторсодержащего оксида титана так и коммерческого образца P25, хотя действия бывшего был во всех случаях выше, чем последний. Величина фотокаталитической активности фторсодержащего оксида титана, измеренная при pH 5 и pH 10 оказались 0,29 и 0,68% · мин⁻¹, в то время как соответствующие значения для образца P25 были 0,15 и 0,52% · мин⁻¹. Влияние pH на скорость фотокаталитической реакции интенсивно изучается и обычно связано с изменением заряда поверхности фотокатализатора [4–7].

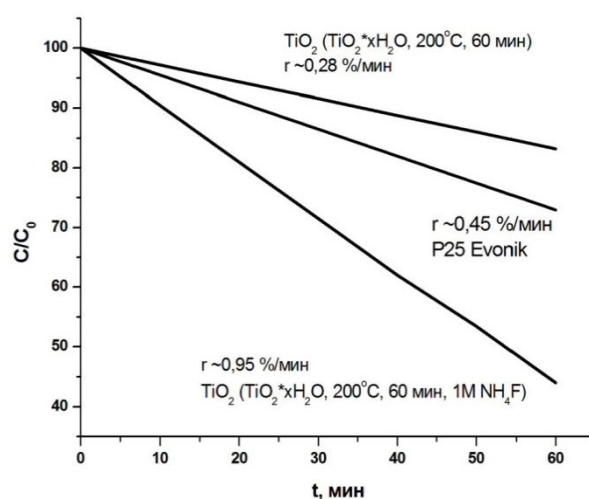


Рис. 1. Зависимость концентрации красителя фиолетового кристаллического от времени

Также в рамках данной работы установлено, что при гидротермально-микроволновом синтезе диоксида титана в присутствии фторида аммония F-ионы локализуются на поверхности TiO₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №13-03-12415.

Список литературы

1. Yang H.G. Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets / H.G. Yang, C.H. Sun, S.Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S.C. Smith, H.M. Cheng, G.Q. Lu // Nature. 2008. Vol. 453. P. 638–641.
2. Liu S. Fluorinated semiconductor photocatalysts: Tunable synthesis and unique properties / S. Liu, J. Yu, B. Cheng, M. Jaroniec, Adv. // Colloid Interface Sci. 2012. Vol. 173. P. 35–53.
3. Zheng Y. Microwave-assisted rapid synthesis of anatase TiO₂ nanocrystals with exposed {001} facets / Y. Zheng, K. Lv, Z. Wang, K. Deng, M. Li // J. Mol. Catal. A: Chem. 2012. Vol. 356. P. 137–143.
4. Wang Wen-Yu. Effect of solution pH on the adsorption and photocatalytic reaction behaviors of dyes using TiO₂ and Nafion-coated TiO₂ / Wen-Yu Wang, Y. Ku // Colloids Surf. A. 2007. Vol. 302. P. 261–268.

5. Zhu X. Effects of pH and Catalyst Concentration on Photocatalytic Oxidation of Aqueous Ammonia and Nitrite in Titanium Dioxide Suspensions / X. Zhu, S. R. Castleberry, M. A. Nanny, E. C. Butler // Environ. Sci. Technol. 2005. Vol. 39. P. 3784–3791.
6. Senthilkumaar S. Heterogeneous photocatalytic decomposition of Crystal Violet in UV-illuminated sol-gel derived nanocrystalline TiO_2 suspensions / S. Senthilkumaar, K. Porkodi // J. Colloid Interface Sci. 2005. Vol. 288. P. 184–189.
7. Sahoo C. Photocatalytic degradation of Crystal Violet (C.I. Basic Violet 3) on silver ion doped TiO_2 / C. Sahoo, A.K. Gupta, A. Pal // Dyes Pigm. 2005. Vol. 66. P. 189–196.

УДК 661.847.92

ВЫСОКОВОЛЬТНАЯ ВАРИСТОРНАЯ КЕРАМИКА С НИЗКИМ ТОКОМ УТЕЧКИ

Савельев Юрий Алексеевич, науч. сотр., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, лаборатория материалов электронной техники, 184209, Россия, г. Апатиты, Мурманская обл., Академгородок мкр., д. 26а, E-mail: USAVELEV@chemy.kolasc.net.ru

Тихомирова Елена Львовна, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, лаборатория материалов электронной техники, 184209, Россия, г. Апатиты, Мурманская обл., Академгородок мкр., д. 26а, E-mail: Tikhomirova@chemy.kolasc.net.ru

Нестеров Дмитрий Павлович, ст. инженер, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, лаборатория материалов электронной техники, 184209, Россия, г. Апатиты, Мурманская обл., Академгородок мкр., д. 26а, E-mail: nesterov_dp@mail.ru

Громов Олег Григорьевич, канд. техн. наук, зав. сектором, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, лаборатория материалов электронной техники, 184209, Россия, г. Апатиты, Мурманская обл., Академгородок мкр., д. 26а, E-mail: gromov_og@chemy.kolasc.net.ru

Актуальность исследований связана с необходимостью разработки процесса получения керамики на основе оксида цинка для высоковольтных ограничителей напряжения со следующими варисторными свойствами: напряжение пробоя больше ≥ 3 кВ/мм, коэффициент нелинейности 40–50, плотность тока утечки ≤ 1 мкА/см². Проведены исследования по влиянию добавки оксида бора на величину тока утечки, напряжения пробоя, коэффициента нелинейности. С этой целью получены образцы варисторной керамики состава: мас. %: 75,0 ZnO–5,67 Bi₂O₃–8,0 Sb₂O₃–5,32 Al₂O₃–4,2 Co₃O₄–1,81 NiO + xB₂O₃, где x = 0–0,25. При этом варисторные порошки данного состава синтезированы методом химического сжигания с использованием гидратированных нитратов цинка, висмута, кобальта, алюминия и никеля. Добавки сурьмы и бора вводили в смесь исходных компонентов в виде раствора Sb₂O₃ в винной кислоте и борной кислоты. Спекание таблетированных из этих порошков образцов проводили при 925°C с изотермической выдержкой 4 ч. Установлено, что при добавке к составу керамики оксида бора в количестве до 0,25 мас. %, плотность тока утечки уменьшается с 1,5 мкА/см² до 0,1 мкА/см², при этом имеет место также снижение напряжения пробоя на 28,5% и коэффициента нелинейности на 17%. Оптимальное количество добавки B₂O₃ составляет 0,15 мас. %.

Ключевые слова: ZnO-керамика, варисторные свойства, синтез методом сжигания, спекание, добавка B₂O₃.

CERAMIC FOR VOLTAGE-CONTROLLED RESISTOR WITH LOW LEAKAGE CURRENT

Yury A. Saveliev, Researcher, The I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, Laboratory of new materials for electronic engineering, 26a, Akademgorodok, MD., Murmansk region, Apatity, 184209, Russia, E-mail: USAVELEV@chemy.kolasc.net.ru

Elena L. Tikhomirova, Ph.D., Senior Researcher, The I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, Laboratory of new materials for electronic engineering, 26a, Akademgorodok, MD., Murmansk region, Apatity, 184209, Russia, E-mail: Tikhomirova@chemy.kolasc.net.ru

Dmitry P. Nesterov, Engineer, The I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, Laboratory of new materials for electronic engineering, 26a, Akademgorodok, MD., Murmansk region, Apatity, 184209, Russia, E-mail: nesterov_dp@mail.ru

Oleg G. Gromov, Ph.D., Sector leader, The I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, Laboratory of new materials for electronic engineering, 26a, Akademgorodok, MD., Murmansk region, Apatity, 184209, Russia, E-mail: gromov_og@chemy.kolasc.net.ru

The study deals with developing of zinc oxide-based ceramic for high-voltage limiters with the following properties: breakdown strength ≥ 3 kV/mm, nonlinearity factor 40–50, leakage current density $\leq 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. The effect of boron oxide addition on the value of leakage current has been investigated. For this purpose there were obtained samples of varistor ceramic with the following composition, wt%: 75,0 ZnO–5,67 Bi₂O₃–8,0 Sb₂O₃–5,32 Al₂O₃–4,2 Co₃O₄–1,81 NiO + xB₂O₃, where x = 0–0,25. Varistor powders of this composition were synthesized by the method of chemical combustion using hydrated zinc, bismuth, cobalt, aluminium and nickel nitrates. Antimony and boron were added as a Sb₂O₃ solution in tartaric and fumarole acids. Samples of the molding powders were sintered at 925°C with an isothermal exposure of 4 h. It has been found that a boron oxide admixture of up to 0,25 wt% promotes a decrease of leakage current density from 1,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ to 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, which is accompanied by diminishing of both breakthrough voltage by 28,5% and nonlinearity factor by 17%. The optimal quantity of B₂O₃ addition was found to be 0,15 wt%.

Key words: ZnO ceramics, varistor properties, combustion synthesis, sintering, B₂O₃ admixture.

Основой высоковольтных ограничителей перенапряжения (ОПН) являются металлооксидные варисторы, изготовленные из керамики на основе оксида цинка и металлооксидных легирующих добавок. Выпускаемые в промышленном масштабе варисторы имеют напряжение пробоя 0,2–0,4 кВ/мм, коэффициент нелинейности $\alpha = 40\text{--}50$. В высоковольтных ОПН требуются варисторы с напряжением пробоя более 100 кВ. Для этого необходимы варисторы толщиной в несколько метров, стоимость изготовления которых была бы чрезвычайно высока. С целью уменьшения веса и габаритов высоковольтных ОПН, снижения затрат на оборудование нужна варисторная керамика с напряжением пробоя больше 3 кВ/мм при сохранении высокого значения коэффициента нелинейности α . Такую керамику можно получить при условии резкого уменьшения размера её зерен, что обеспечивает увеличение градиента напряжения.

Первым этапом получения высоковольтной керамики является синтез наноразмерного керамического порошка двумя вариантами: 1. использование в качестве исходных веществ наноразмерных порошков оксида цинка и металлооксидных добавок [1]; 2. применение процесса химического сжигания гидратированных нитратов цинка и легирующих элементов с последующей прокалкой продукта сжигания при 700 °С [2]. По литературным данным при использовании первого пути для получения высоковольтной керамики необходимо применение спекания варисторных порошков путем горячего прессования. При этом в системе ZnO–Bi₂O₃–Sb₂O₃–Al₂O₃–SiO₂–MgO–Co₃O₄ получена варисторная керамика с максимальным напряжением пробоя 2,8 кВ/мм, коэффициентом нелинейности $\alpha = 40$ и плотностью тока утечки на уровне 30 мкА/см². По результатам наших исследований при использовании второго пути в системе Bi₂O₃–Sb₂O₃–Al₂O₃–Co₃O₄–Cr₂O₃–MnO получена керамика с теми же значениями варисторных свойств, но без применения горячего прессования.

Относительно большой уровень тока утечки полученных керамик не позволяет снизить коэффициент защиты варистора и повысить допустимую рассеиваемую варистором энергию. Существенный вклад в ток утечки оказывают процессы диффузии неосновных носителей тока. Известно, что компенсация полупроводника глубокими ловушками позволяет значительно уменьшить концентрацию неосновных носителей в нем. Добавка оксида бора

может способствовать образованию таких ловушек на границах зерен и межзеренной фазы варисторной керамики.

В данной работе проведены исследования по влиянию на величину плотности тока утечки и других варисторных свойств добавки в состав керамики оксида бора.

Керамические порошки получали методом химического сжигания с введением бора в смесь исходных компонентов в виде борной кислоты. Синтезированные порошки прессовали на гидравлическом прессе с усилием 5 тонн в таблетки диаметром 20 мм, которые спекали на воздухе при 925 °С. Конечным продуктом была керамика состава, масс. %: 75,0 ZnO – 5,67 Bi₂O₃ – 8,0 Sb₂O₃ – 5,32 Al₂O₃ – 4,2 Co₃O₄ – 1,81 NiO + xB₂O₃, где x = 0–0,25.

Зависимость варисторных свойств синтезированной керамики от величины добавки B₂O₃

Состав, масс. %	Состав, №				
	1	2	3	4	5
ZnO	75,0	–/–	–/–	–/–	–/–
Bi ₂ O ₃	5,67	–/–	–/–	–/–	–/–
Sb ₂ O ₃	8,0	–/–	–/–	–/–	–/–
Al ₂ O ₃	5,32	–/–	–/–	–/–	–/–
Co ₃ O ₄	4,2	–/–	–/–	–/–	–/–
NiO	1,81	–/–	–/–	–/–	–/–
B ₂ O ₃	0,0	0,05	0,1	0,15	0,25
Варисторные свойства					
U _b	4,4	4,3	4,1	3,7	3,15
α	53	50	48	46	44
I _{ут.} , мкА/см ²	1,5	0,25	0,15	0,1	0,1

Из представленных в табл. экспериментальных результатов следует, что добавка к составу керамики оксида бора в количестве 0,05, 0,1 и 0,15 масс.%, плотность тока утечки (I_{ут.}) уменьшается соответственно в 6, 10 и 15 раз. Увеличение добавки B₂O₃ вызывает также снижение напряжения пробоя (U_b) и коэффициента нелинейности (α). При добавке 0,25 масс.% B₂O₃ U_b уменьшается в 1,4 раза, а α – в 1,2 раза. Оптимальное количество добавки B₂O₃ составляет 0,15 мас.%, которое обеспечивает снижение I_{ут.} до 0,1 мкА/см².

Выводы

Получены образцы варисторной керамики состава: масс. %: 75,0 ZnO – 5,67 Bi₂O₃ – 8,0 Sb₂O₃ – 5,32 Al₂O₃ – 4,2 Co₃O₄ – 1,81 NiO + xB₂O₃, где x = 0–0,25. Установлено, что при добавке оксида бора в количестве до 0,25 масс.%, плотность тока утечки уменьшается с 1,5 мкА/см² до 0,1 мкА/см², при этом имеет место снижение напряжения пробоя на 28,5% и коэффициента нелинейности на 17%. Оптимальное количество добавки B₂O₃ составляет 0,15 масс.%.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ на поддержку ведущих научных школ НШ-487.2014.3.

Список литературы

1. Пат. 8217751 США, МПК H01C 7/10 (2006. 01). Electronic device and method //Daniel Qi Tan, Patricia Chapman Irwin, Abdelkrim Youns. №1/240200; заявл. 29.09.2008; опубл. 10.07.2012.
2. K. Hembram, D. Sivaprahasam, T.N. Rao. Combustion synthesis of doped nanocrystalline ZnO powders for varistors applications. // Journal of the European Ceramic Society. 2011. Vol. 31. P.1905–1913.

Reference

1. Pat. 8217751 SShA, MPK N01S 7/10 (2006. 01). Electronic device and method //Daniel Qi Tan, Patricia Chapman Irwin, Abdelkrim Youns. №1/240200; zayavl. 29.09.2008; opubl. 10.07.2012.
2. K. Hembram, D. Sivaprahasam, T.N. Rao. Combustion synthesis of doped nanocrystalline ZnO powders for varistors applications. // Journal of the European Ceramic Society. 2011. Vol. 31. P.1905–1913.

УДК 547.556.3 + 544.25 + 539.26

ФЕНОМЕН РЕНТГЕНОВСКИ-ИНДУЦИРОВАННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЛЕНКИ 4-((4-(N,N-ДИБУТИЛАМИНО)ФЕНИЛ)ДИАЗЕНИЛ)ДИФЕНИЛ- -2,3',4'-ТРИКАРБОНИТРИЛА

Селиванова Галина Аркадьевна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Новосибирский институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова, Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Россия, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 9, E-mail: galseliv@nioch.nsc.ru

Сопоставление свойств известных азосоединений с практической востребованностью и структурно близких им новых соединений необходимо для выявления практических приложений последних. Целями данной работы являются: изучение с помощью спектральных методов (ИК, УФ, КР, ЯМР ^1H , ^{13}C ЯМР), высоко эффективной жидкостной хромато-масс спектрометрии (ВЭЖХ–МС), дифференцирующей сканирующей калориметрии (ДСК), рентгеноструктурного анализа (РСА), оптического и электронного микроскопа фотофизических свойств; выявление возможности существования мезофаз, температурного интервала фазовых переходов и установление строения 4-((4-(N,N-дибутиламино)фенил)дiazенил)дифенил-2,3',4'-трикарбонитрила, представленного нами в 2013 году в Российском патенте [1]. С помощью ЦВА обнаружено образование стабильных анион-радикала и дианиона и относительно стабильного катион-радикала 4-((4-(N,N-дибутиламино)фенил)дiazенил)дифенил-2,3',4'-трикарбонитрила. С помощью ДСК обнаружено существование нескольких фазовых переходов от кристаллов азосоединения до изотропной жидкости при нагревании и отсутствие таковых при охлаждении. При охлаждении изотропной жидкости формируется стекловидная пленка, которая при нагревании демонстрирует единственный воспроизводимый переход в изотропную жидкость при циклах нагрев/охлаждение. С помощью спектральных методов и РСА выявлено, что азосоединение существует в форме *транс*-изомера во всех состояниях. Для пленки значение λ_{max} составляет 495 нм. Обнаружена кристаллизация пленок азосоединения после рентгеновского воздействия. С помощью поляризационного оптического микроскопа (ПОМ) зафиксирована мезофазная текстура кристаллизующейся стекловидной пленки вещества. Ни одного примера подобного поведения пленок азосоединения, как и иного другого органического соединения, после рентгеновского воздействия в литературе не обнаружено.

Ключевые слова: органические красители, азобензол, циклическая вольтамперометрия, рентгеновские измерения, мезофазная текстура.

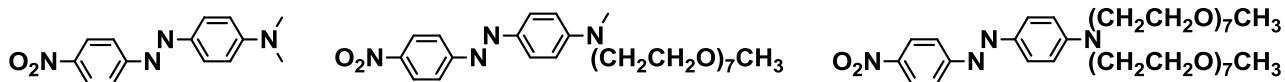
X-RAY-INDUCED PHASE TRANSITION PHENOMENON OF 4-((4-(DIBUTYLAMINO)PHENYL)DIAZENYL)BIPHENYL-2,3',4'- TRICARBONITRILE FILM

Galina A. Selivanova, Ph.D., Senior Researcher of Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 9, Lavrentiev Avenue, Novosibirsk, 630090, Russia,
E-mail: galseliv@nioch.nsc.ru

A comparison of the properties of the known azo compounds with known practical demand and structurally close to them new compounds it is needed to identify practical applications of the latter. Our work is aimed the mesomorphic and physical properties of 4-((4-(dibutylamino)phenyl)diazetyl)biphenyl-2,3',4'-tricarbnitrile, its phase transitions and the temperature range of the mesophases existence. This structure was characterized by IR, Raman and absorption spectra, ^1H and ^{13}C NMR, HPLC-MS, DSC, X-ray, electron and polarizing optical microscopy (POM) data. 4-((4-(Dibutylamino)phenyl)diazetyl)biphenyl-2,3',4'-tricarbnitrile was presented by us in 2013 in the Russian patent [1]. Investigation of photophysical and thermographical properties of 4-((4-(dibutylamino)phenyl)diazetyl)biphenyl-2,3',4'-tricarbnitrile revealed several phase transitions from the starting crystal state to an isotropic liquid under heating. Upon cooling the isotropic liquid solidified forming a thin glassy film. Only reproducible transition from a film to an isotropic liquid was shown in a cycle heating/cooling. The starting crystal state was reobtained when the glassy film was crystallized from ethanol. The azo compound was shown to be *trans*-isomer in all the above states. The glassy film crystallized after X-ray irradiation. Mesophase texture of crystallized glassy film was detected by polarizing optical microscopy. We didn't succeed in finding similar facts of crystallization of the glassy film of any organic compounds after X-ray irradiation.

Key words: organic dye; azobenzene; cyclic voltammetry; X-ray measurements; mesophase texture.

Известно использование азосоединений в качестве оптических переключателей основанное на их способности при изотермическом фазовом переходе при облучении и его прекращении за счет *цис-транс* изомеризации быстро возвращаться в прежнее состояние [2]. Обнаружены нелинейные оптические характеристики поляризованных жидкокристаллических структур типа азокрасителей, заключенных в золь-гельные пленки, нанесенные на SiO₂ [3].



В перечне коммерчески доступных нелинейных оптических хромофоров (Sigma-Aldrich) представлены и структуры азосоединений, с приведенными для них значениями $\lambda_{\max}$, лежащими в области 500 nm. Можно ожидать наличия аналогичных свойств у структурно близких соединений.

Целями данной работы являются: изучение с помощью спектральных методов (ИК, УФ, КР, ЯМР ¹H, ¹³C ЯМР), высоко эффективной жидкостной хромато-масс спектрометрии (ВЭЖХ–МС), дифференцирующей сканирующей калориметрии (ДСК), рентгеноструктурного анализа (РСА), оптического и электронного микроскопа фотофизических свойств; выявление температурного интервала фазовых переходов и существования мезофаз и установление строения, а также с помощью метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) электрохимических свойств 4-((4-(N,N-дибутиламино)фенил)дiazенил)дифенил-2,3',4'-трикарбонитрила.

Расчет дипольного момента, определяющего нелинейные свойства красителя, с использованием полуэмпирических методов для 4-((4-(N,N-дибутиламино)фенил)дiazенил)дифенил-2,3',4'-трикарбонитрила дает величину 17.7 D, что сравнимо или превосходит таковые для известных нитросодержащих азоструктур, например, 11.8 D для красителя DR1.

С помощью ДСК обнаружено существование нескольких фазовых переходов от кристаллов азосоединения до изотропной жидкости при нагревании и отсутствие таковых при охлаждении. При охлаждении изотропной жидкости формируется стекловидная пленка, которая при нагревании демонстрирует единственный воспроизводимый переход в изотропную жидкость при циклах нагрев/охлаждение (рис. 1 и рис. 2).

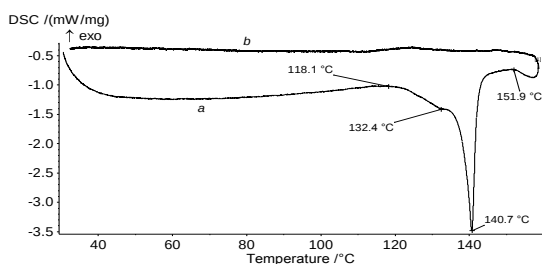


Рис. 1. ДСК первичного нагрева (а) и охлаждения (б) 4-((4-(N,N-дибутиламино)фенил)дiazенил)дифенил-2,3',4'-трикарбонитрила (10 °C мин⁻¹).

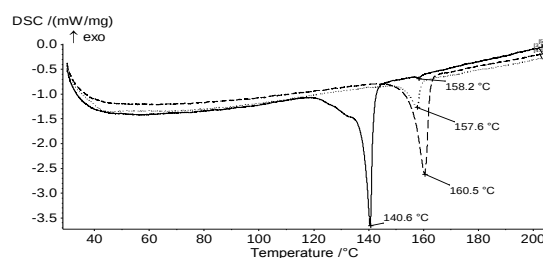


Рис. 2. ДСК трех последовательных нагревов азосоединения (первый – сплошная, второй – пунктирная, третий – точечная линия).

С помощью спектральных методов и РСА (рис. 3) выявлено существование 4-((4-(N,N-дибутиламино)фенил)дiazенил)дифенил-2,3',4'-трикарбонитрила в форме *транс*-изомера во всех состояниях.

Из электронных спектров выявлена величина $\lambda_{\max}$, которая для пленки составляет 495 nm. Обнаружена кристаллизация пленок азосоединения после рентгеновского воздействия. С помощью ПОМ зафиксирована мезофазная текстура кристаллизующейся стекловидной пленки вещества (рис. 4).

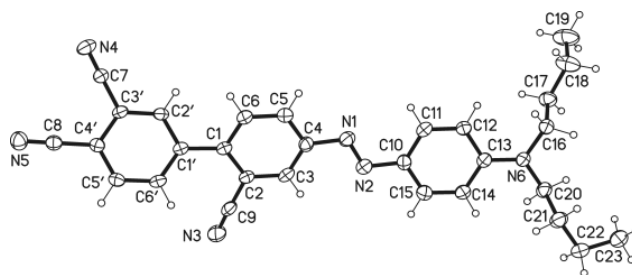


Рис. 3. Пространственная структура молекулы 4-((4-(N,N-дибутиламино)фенил)дiazенил)дифенил-2,3',4'-трикарбонитрила, определенная РСА

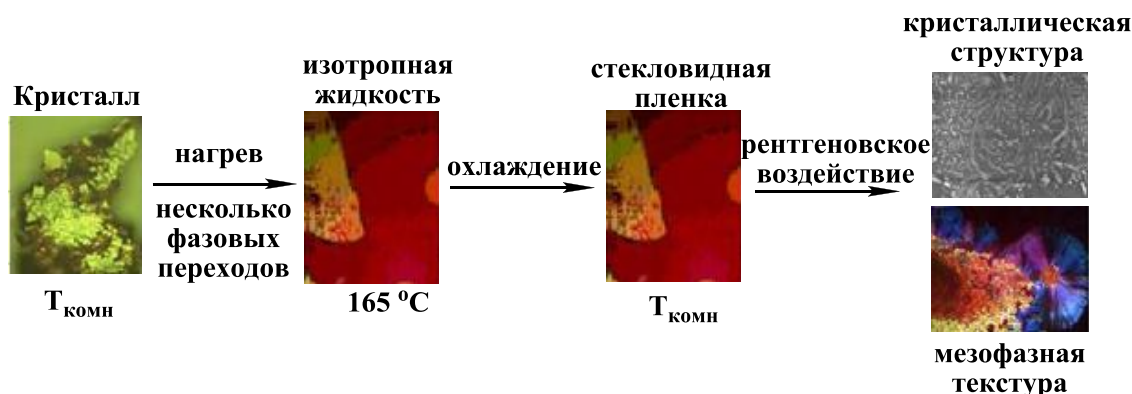


Рис. 4. Графическое представление последовательности превращения образца 4-((4-(N,N-дибутиламино)фенил)дiazенил)дифенил-2,3',4'-трикарбонитрила при комнатной температуре, нагреве, охлаждении и рентгеновском воздействии

Ни одного примера подобного поведения пленок азосоединения, как и иного другого органического соединения, после рентгеновского воздействия в литературе не обнаружено.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (грант 14-29-08134)

Список литературы

1. Селиванова Г.А., Амосов Е. В., Васильев В.Г., Лукьянец Е.А., Штейнгарц В.Д. Азосоединения на основе 4-амино-2,3',4'-трицианодифенила RU 2479573 C1 20.04.2013.
2. Torres-Zuniga. Nonlinear optical performance of poled liquid crystalline azo-dyes confined in SiO₂ sonogel films / Torres-Zuniga, O. G. Morales-Saavedra, E. Rivera, J. O. Flores-Flores, J. G. Banuelos, R. // J Modern Optics. 2010. Vol. 57, Is.1. P. 65–73.
3. Morales-Saavedra O. G. Saniga-Blesa Inclusion of liquid crystalline azo-dyes in nanometric porous anodic aluminas: A comparative morphological and optical study / O. G. Morales-Saavedra, M. E. Mata-Zamora, E. Rivera, T. Garcia, J. G. Banuelos, J. M. // Dyes and Pigments. 2008. Vol. 78. P. 48–59.

References

1. Selivanova G. A., Amosov E. V., Vasiliev V. G., Luk'janets E. A., Shteingarts V. D. Azosodineniya na osnove 4-amino-2,3',4'-tritsyanodifenila. RU 2479573 C1 20.04.2013.
2. Torres-Zuniga. Nonlinear optical performance of poled liquid crystalline azo-dyes confined in SiO₂ sonogel films. / Torres-Zuniga, O. G. Morales-Saavedra, E. Rivera, J. O. Flores-Flores, J. G. Banuelos, R. // J Modern Optics. – 2010. Vol. 57, Is.1. P. 65–73.
3. Morales-Saavedra O. G. Saniga-Blesa Inclusion of liquid crystalline azo-dyes in nanometric porous anodic aluminas: A comparative morphological and optical study / O. G. Morales-Saavedra, M. E. Mata-Zamora, E. Rivera, T. Garcia, J. G. Banuelos, J. M. // Dyes and Pigments. 2008. Vol. 78. P. 48–59.

УДК 539.194:535.37

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 3,3',5,5'-ТЕТРАФЕНИЛ-4,4'-ДИБРОМ-*ms-aza*-2,2'-ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНА

Синельников Александр Николаевич, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории фотофизики и фотохимии молекул, Национальный исследовательский Томский государственный университет, физический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: sinelnikov@sibmail.ru

Актуальность работы обусловлена тем, в последние годы внимание многих исследователей привлечено к проблеме изучения спектрально-люминесцентных свойств дипирролилметеновых красителей и создания лазерно-активных сред на их основе. Дипирролилметены поглощают и флуоресцируют в области от 500 до 700 нм, а также обладают высокой фотостабильностью в сочетании с термической и химической стабильностью. Это обуславливает возможность их применения в области оптоэлектроники, в качестве твердых лазерно-активных сред, флуоресцентных сенсоров для определения ионов металлов или биологических объектов.

Цель работы заключалась в теоретическом изучении электронной структуры и спектрально-люминесцентных свойств молекулы 3,3',5,5'-тетрафенил-4,4'-дибром-*ms-aza*-2,2'-дипирролилметена с использованием квантово-химического пакета программ на основе метода ЧПДП со специальной спектроскопической параметризацией.

Методы исследования: квантово-химический пакет программ на основе метода ЧПДП со специальной спектроскопической параметризацией.

Результаты: Рассчитаны следующие характеристики электронно-возбужденных состояний 3,3',5,5'-тетрафенил-4,4'-дибром-*ms-aza*-2,2'-дипирролилметена: энергии и природа молекулярных орбиталей, энергии синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояний, силы осцилляторов и поляризации электронных переходов, дипольные моменты в основном и возбужденных состояниях. Дана интерпретация полос в электронных спектрах поглощения.

Ключевые слова: пиррометеновые красители, спектрально-люминесцентные свойства, внутренняя конверсия, синглет-триплетная конверсия, фотофизика, квантовый выход.

THE SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF 4,4-DIFLUORO-1,3,5,7-TETRAPHENYL-2,6-DIBROMO-4-BORA-3a,4a-DIAZA-s-INDACENE

Alexander N. Sinelnikov, Ph.D., Senior Researcher of laboratory of photophysics and photochemistry of molecules National Research Tomsk State University, Chemical Faculty, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: sinelnikov@sibmail.ru

Relevance of the work is in recent years much research activity has been focused on the study of the spectroscopic-luminescent properties of pyrromethene complexes, and the development of new compounds belonging to this family due to their excellent optical properties. These compounds have absorption and fluorescence bands from 500 to 700 nm, high photostability together with high thermal and chemical stability. As a result of these properties, important applications of these compounds were developed in areas like optoelectronics, solid-state dye lasers, fluorescent sensors for the detections of metal ions or biological analytes.

The main aim of the study a theoretical study of electronic structure and spectroscopic-luminescent properties of 4,4-difluoro-1,3,5,7-tetraphenyl-2,6-dibromo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene by using a quantum chemical software package based on a semiempirical INDO method with original spectroscopic parameterization.

The methods used in the study a quantum chemical software package based on a semiempirical INDO method with original spectroscopic parameterization.

The results: The following characteristics of electronically excited state of pyrromethene day have been investigated: the energy and nature of molecular orbitals, the energy of electronic excited singlet and triplet states, the oscillation strength, the polarization of electronic transition. The rate constants of intra- and intermolecular photophysical processes are estimated. The findings of the investigations and the absorption spectra are discussed.

Key words: pyrromethene complexes, spectroscopic-luminescent properties, internal conversion, intersystem crossing, photophysics, quantum yield.

К настоящему времени по исследованию физико-химических свойств BODIPY накоплен обширный и разнообразный экспериментальный материал. Опубликованы работы, в которых для квантово-химических расчетов BODIPY были использованы как полуэмпирические: AM1, PM3, PM5, ZINDO, так и *ab initio* методы: TD-HF, CIS, MP2, MP3,

CISD, и DFT–методы с различными вариациями функционалов и базисных наборов. Имеются работы, в которых для исследования спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств BODIPY использованы одновременно *ab initio* и полуэмпирические методы. Как правило, результаты расчетов методами TD–HF, CIS, CISD и TDDFT по воспроизведению положения максимумов полос в электронном спектре поглощения исследуемых молекул BODIPY завышены на 3000–6000 см^{-1} . Лучше воспроизводятся силы осцилляторов $S_0 \rightarrow S_1$ –переходов, рассчитанные методом CIS и ZINDO. Полуэмпирические методы при сравнительном исследовании рядов соединений имеют существенное преимущество по времени вычислений без заметного снижения точности вычислений. Однако ни в одной из работ, посвященных комплексному исследованию физико-химических свойств BODIPY экспериментальными методами и методами квантовой химии, не приводятся положения триплетных состояний молекул, не проводится оценка констант скоростей внутримолекулярных фотофизических процессов и как следствие не рассчитывается квантовый выход флуоресценции. Данная ситуация обусловлена тем, что ни один из используемых пакетов программ, включающий возможность проведения расчетов на *ab initio* уровне, не позволяет проводить оценку констант скоростей безызлучательных фото процессов.

Квантово-химические расчеты молекул и комплексов проводились с использованием пакета программ на основе полуэмпирического метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП) со специальной спектроскопической параметризацией. Пакет программ позволяет рассчитать следующие характеристики электронно-возбужденных состояний многоатомных молекул: энергии и природу молекулярных орбиталей, энергию синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояний, силу осциллятора и поляризацию электронных переходов, распределение электронной плотности на атомах и связях молекулы, дипольные моменты в основном и возбужденных состояниях, а также спектры поглощения из возбужденных синглетного и триплетного состояний, оценить константы скоростей внутри молекулярных фотофизических процессов для синглетного и триплетного состояний, рассчитать квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции. Главным отличием данного пакета программ от существующих не только на основе полуэмпирических, но и на основе *ab initio* методов, является возможность расчета констант скоростей внутримолекулярных безызлучательных процессов: внутренней и интеркомбинационной конверсий.

В начале исследования спектрально-люминесцентных свойств молекулы 3,3',5,5'-тетрафенил-4,4'-дибром-*ms*-аза-2,2'-дипирролилметена ($\text{Br}_2\text{Ph}_4\text{-aza-BODIPY}$) были проведены расчеты в геометрии оптимизированного S_0 -состояния. При этом были получены результаты, согласующиеся с имеющимися экспериментальными данными по электронным спектрам поглощения $\text{Br}_2\text{Ph}_4\text{-aza-BODIPY}$, представленными в табл. 1.

В табл. 1 приведены результаты расчетов энергий E_i электронных переходов $S_0 \rightarrow S_i$ и сопоставляемых с ними положений максимумов длинноволновых полос поглощения $\nu_{\text{max}}^{\text{ab}}$ в смеси этанол-этилацетат (отношение 1/100), орбитальная природа S -состояний, силы осцилляторов f и сопоставляемых с ними значениями молярных коэффициентов экстинкции в максимуме длинноволновых полос поглощения ϵ_{max} в смеси Eth/Ас (отношение 1/100), поляризация P $S_0 \rightarrow S_i$ –переходов и дипольные моменты μ для молекулы $\text{Br}_2\text{Ph}_4\text{-aza-BODIPY}$.

Длинноволновая полоса поглощения с $\nu_{\text{max}}^{\text{ab}} = 15550 \text{ см}^{-1}$ образована одним электронными переходами $\pi\pi^*$ -типа с энергией $E_{\text{теор}} = 16000 \text{ см}^{-1}$. $S_0 \rightarrow S_1$ переход является высоко интенсивным, так как сила осциллятора перехода имеет значение $f_1 = 1,058$ ($\epsilon_{\text{max}} = 4,88 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), и поляризованном вдоль длинной Ох оси молекулы. Аналогичное значение силы осциллятора перехода, формирующего интенсивность длинноволновой полосы поглощения, и поляризация вдоль длинной оси молекулы характерны для большинства BODIPY в том числе $\text{Cl}_2\text{Ph}_4\text{-aza-BODIPY}$. Следует отметить, что при $S_0 \rightarrow S_1$ –

переходе происходит уменьшение более чем в два раза дипольного момента молекулы с 3,2 до 1,4 Д.

Таблица 1

Рассчитанные и экспериментальные характеристики электронных переходов и дипольных моментов молекулы Br₂Ph₄-aza-BODIPY в геометрии S₀

Тип состояние	E_i ($\nu_{\max}^{\text{ab}}$), см ⁻¹	f ($\epsilon_{\max}$, 10 ⁴ М ⁻¹ ·см ⁻¹)	P	μ , Д
S ₁ ($\pi\pi^*$)	16000 (15550)	1,058 (0,488)	x	1,4
S ₂ ($\pi\pi^*$)	21500 (19600)	0,515 (0,072)	xy	9,4
S ₃ ($\pi\pi^*$)	25400 (25300)	0,123 (0,024)	y	7,6
S ₁₁ ($\pi\pi^*$)	32000 (15550)	0,285 (0,015)	y	2,9

Результаты расчета физико-химических характеристик молекулы в геометрии S₁–флуоресцентного состояния приведены в табл. 2. Сопоставляя экспериментальный спектр флуоресценции Br₂Ph₄-aza-BODIPY в смеси Eth/Ac (отношение 1/100), с рассчитанным положением флуоресцентного S₁–состояния (таблица 2) можно заключить, что полоса флуоресценции с $\nu_{\max}^{\text{fl}}=14880$ см⁻¹ образована одним переходом $\pi\pi^*$ -типа ($E_{\text{теор}} = 15200$ см⁻¹) высокой интенсивности с $f_1=0,983$. S₁→S₀-переход так же как S₀→S₁-переход поляризован вдоль длинной Oх оси и сопровождается уменьшением дипольного момента молекулы до 1,5 Д. Расхождение между измеренной и рассчитанной энергиями электронных переходов S₁→S₀ также находится в пределах ~3–5 %.

Таблица 2

Рассчитанные и экспериментальные характеристики электронных переходов и дипольные моменты Br₂Ph₄-aza-BODIPY в геометрии S₁

Тип состояние	E_i ($\nu_{\max}^{\text{fl}}$), см ⁻¹	f (поляризация)	μ , Д	$\Delta\nu_{\text{ст. теор}}$, см ⁻¹	$\Delta\nu_{\text{ст. эксп}}$, см ⁻¹
S ₁ ($\pi\pi^*$)	15200 (14880)	0,983 (x)	1,5	800	672
T ₁ ($\pi\pi^*$)	12000	–	1,8		

Разложение по однократно возбужденным конфигурациям, вклад которых больше, чем 1 % для волновой функции S₁–состояния имеет вид: $\Psi(S_1) = + 0,971 |97 \rightarrow 98\rangle$. Представляются достоверными результаты расчетов энергии T₁–состояния $E_{\text{теор}}=12000$ см⁻¹ при сопоставлении их с экспериментально полученным положением максимума полосы фосфоресценции в этаноле $\nu_{\max}^{\text{ph}}=12580$ см⁻¹ для 10⁻⁵ М раствора при 77 К для Br₂-BODIPY, а также при сопоставлении с результатами [1,2].

Список литературы

1. Wu W. Organic Triplet Sensitizer Library Derived from a Single Chromophore (BODIPY) with Long-Lived Triplet Excited State for Triplet-Triplet Annihilation Based Upconversion / W. Wu, H. Guo, W. Wui, S. Ji et al. // J. Org. Chem. 2011. Vol. 76. P. 7056–7064.
2. Yogo T. Highly Efficient and Photostable Photosensitizer Based on BODIPY Chromophore / T. Yogo, Y. Urano, Y. Ishitsuka, F. Maniwa et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 12162–12163.

УДК 544.774.2

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ SiO_2 , МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Сипягина Наталия Александровна, мл. науч. сотр., Институт физиологически активных веществ, 142432, Россия, Московская область, г. Черноголовка, Северный проезд, 1,
E-mail: dolmatin_89@mail.ru

Лермонтов Сергей Андреевич, д-р хим. наук, заведующий лабораторией, Институт физиологически активных веществ, 142432, Россия, Московская область, г. Черноголовка, Северный проезд, 1,
E-mail: lermontov52@yandex.ru

Малкова Алена Николаевна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физиологически активных веществ, 142432, Россия, Московская область, г. Черноголовка, Северный проезд, 1,
E-mail: alena_ershova007@mail.ru

Актуальность работы обусловлена разработкой новой стратегии синтеза аэрогелей на основе SiO_2 , позволяющей получить прозрачные гидрофобные аэрогели с высокими значениями величины удельной площади поверхности.

Цель работы заключалась в исследовании влияния подходов к синтезу аэрогелей и типа сверхкритической среды на свойства полученных аэрогелей.

Методы исследования: твердотельный ЯМР, ИК-спектроскопия, метод низкотемпературной адсорбции азота, растровый электронный микроскоп, измерение контактных углов смачивания.

Результаты: показано, что синтез из предварительно полученного трифторацелированного мономера дает удельную площадь поверхности аэрогелей в 2–5 раз больше в отличие от аэрогелей, полученных путем ацилирования гидрогеля. Обнаружено, что тип сверхкритического растворителя влияет на свойства аэрогелей: удельная площадь поверхности аэрогелей, полученных в спиртах в два раза выше, чем в эфирах. К тому же оказалось, что сверхкритическая среда влияет и на гидрофобность аэрогелей.

Ключевые слова: аэрогель, аэрогели на основе SiO_2 , АПТЭС, влияние сверхкритического растворителя, гидрофобные аэрогели, фторированные аэрогели, золь-гель метод.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SiO_2 -BASED AEROGELS MODIFIED BY ORGANIC SUBSTITUENTS

Nataliya A. Sipyagina, Junior Researcher, Institute of Physiologically Active Compounds of the Russian Academy of Sciences, 1, Severnij line, Chernogolovka, 142432, Russia, E-mail: dolmatin_89@mail.ru

Sergey A. Lermontov, D.Sc., Head of the laboratory, Institute of Physiologically Active Compounds of the Russian Academy of Sciences, 1, Severnij line, Chernogolovka, 142432, Russia,
E-mail: lermontov52@yandex.ru

Alena N. Malkova, Ph.D., Senior Researcher, Institute of Physiologically Active Compounds of the Russian Academy of Sciences, 1, Severnij line, Chernogolovka, 142432, Russia, E-mail: alena_ershova007@mail.ru

Relevance of the work is conditioned the development of new strategy of the synthesis of SiO_2 -based aerogels, which allows to obtain a transparent hydrophobic aerogels with high specific surface area.

The main aim of the study was to study the effect of approaches of the synthesis of aerogels and the type of supercritical fluid on the properties of the aerogels.

The methods used in the study: solid state NMR, IR spectroscopy, low-temperature nitrogen adsorption method, scanning electron microscope, the measurement of contact angles.

The results: it was shown that the synthesis of pre-constructed trifluoroacetylated monomer gives a 2–5 times larger specific surface area of aerogels, in contrast to aerogels prepared by acylation of the hydrogel. It was found that the type of supercritical solvent affects the properties of aerogels: specific surface area of aerogels obtained by alcohols twice higher than ethers. Besides it has appeared that the supercritical media affects the aerogels' hydrophobicity.

Key words: an aerogel, SiO_2 -based aerogels, APTES, the influence of supercritical media, hydrophobic aerogels, fluorinated aerogels, a sol-gel process.

Аэрогели – это твердые мезопористые материалы, обладающие рядом уникальных характеристик, таких как высокая пористость и удельная площадь поверхности, низкая плотность и теплопроводность [1]. Благодаря своим характеристикам аэрогели применяются

и могут применяться в качестве тепло- и звукоизоляторов, гетерогенных катализаторов и основы для катализаторов, сорбентов и др [2–4].

Получение аэрогелей – мультистадийный процесс, основанный на золь-гель методе и включающий в себя синтез золя, гелирование, старение, промывку геля и сверхкритическую сушку геля с получением аэрогеля.

Несмотря на свою уникальность, одним из главных недостатков аэрогелей является неустойчивость к действию влаги. Решение этой проблемы позволило бы расширить практическое применение аэрогелей.

Существует несколько способов повышения гидрофобности аэрогелей, а, следовательно, и устойчивости к действию влаги. Одним из таких способов является фторирование поверхности аэрогелей [5].

Наша работа посвящена синтезу нового типа аэрогелей на основе (3-аминопропил)триэтоксисилана, содержащих трифторацетамидную связь.

Аэрогели с фторсодержащими остатками кислот, интересны тем, что при последующем увеличении длины фторсодержащего радикала можно получить гидрофобные прозрачные аэрогели, которые могут быть использованы для покрытия стекол.

Для получения трифторацетамидных аэрогелей мы использовали 2 подхода:

- 1) ацилирование геля, содержащего на поверхности аминогруппы.
- 2) ацилирование прекурсора, содержащего аминогруппу.

Ацилирование прекурсора, содержащего аминогруппу – новый подход для синтеза аэрогелей, разработанный в нашей лаборатории. Мы показали, что, используя этот путь получения трифторацетамидных аэрогелей можно получить аэрогели с величиной удельной площади поверхности в несколько раз выше.

Мы также исследовали влияние типа сверхкритического растворителя на свойства аэрогелей. Оказалось, что при сверхкритической сушке в спиртах мы получаем удельную площадь поверхности аэрогелей в два раза больше, чем при сушке в эфирах. Кроме того, мы обнаружили, что в зависимости от сверхкритической среды можно варьировать степень гидрофобности аэрогелей.

Резюмируя вышесказанное, можно заключить, что мы:

- разработали новый подход для синтеза аэрогелей на основе SiO_2 ;
- показали, что тип сверхкритического растворителя сильно влияет на свойства аэрогелей.

Список литературы

1. Aegerter M.A. / Aerogels Handbook Eds. M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. N. Y. Koebel. Dordrecht, Heidelberg, London: Springer, 2011. 932 p.
2. Reynolds J.G. Hydrophobic aerogels for oil-spill clean up – synthesis and characterization / J.G. Reynolds, P.R. Coronado, L.W. Hrubesh // Journal of Non-Crystalline Solids. 2001. Vol. 292. P. 127–137.
3. Li W.-C. Nanocast mesoporous MgAl_2O_4 spinel monoliths as support for highly active gold CO oxidation catalyst / W.-C. Li, M. Comotti, A.-H. Lu, F. Schüth // Chemical Communications. 2006. Vol. 16. P. 1772–1774.
4. Hüsing N. Aerogels – Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties / N. Hüsing, U. Schubert. // Angewandte Chemie International Edition. 1998. Vol. 37. P. 22–45.
5. Zhou B. Hydrophobic silica aerogels derived from polyethoxydisiloxane and perfluoroalkylsilane / B. Zhou, J. Shen, Y. Wu, G. Wu, X. Ni // Materials Science and Engineering C. 2007. Vol. 27. P. 1291.

УДК 541.128+541.14+546.261:620.193

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА КЕРАМИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ В ПРОЦЕССАХ ДЕКОЛОРИЗАЦИИ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ

Скворцова Лидия Николаевна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Чухломина Людмила Николаевна, д-р техн. наук, вед. науч. сотр., Томский научный центр СО РАН, 634021, г. Томск, пр. Академический 10/3, E-mail: liudnik@yandex.ru

Бадмаева Дарима Булатовна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: darimabadmaeva@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью очистки сточных вод красильно-отделочных производств от органических красителей, загрязняющих водные ресурсы.

Цель работы: заключалась в применении композитов на керамической основе для деградации красителей (метилоранжевый, метиленовый синий, тимоловый и бромтимоловый синий) в условиях УФ излучения с добавлением реагентов-активаторов (H_2O_2 , $H_2C_2O_4$).

Методы исследования: метод рентгеновской дифракции (дифрактометр Shimadzu XRD6000), микрорентгеноспектральный анализ (анализатор Shift ED 3000), метод спектрофотометрии (спектрофотометр Evolution-600), УФ излучение (ртутная лампа ДРЛ-250).

Результаты: проведен анализ элементного и фазового состава композитов на основе нитридов бора, кремния, хрома и силана. Показано, что наряду с основой в композитах присутствуют фазы железа и полупроводниковых соединений (B_4C , FeB , SiC). Исследована активность композиционных материалов в процессах деколоризации растворов красителей в присутствии реагентов-активаторов (H_2O_2 , $H_2C_2O_4$) для создания в растворе фотоактивных систем (Раффа-Фентона, ферриоксалатная). Наибольшая степень деколоризации (90–98 %) достигается при использовании композитов на основе нитрида бора, что обусловлено совмещением процессов фотоадсорбции и фотоокисления. Высокая активность композитов на основе нитридов кремния, хрома и силана наблюдается только в присутствии $H_2C_2O_4$, что связано с образованием в растворе фотоактивных оксалатных комплексов железа(III) и хрома(III). Методом сканирующей спектрофотометрии показано, что происходит деградация красителей.

Ключевые слова: красители, фотокатализ, композит, нитриды, силан.

CATALYTIC ACTIVITY OF METAL-CONTAINING CERAMIC BASED COMPOSITES IN THE PROCESS OF DECOLORIZATION OF DYE SOLUTIONS UNDER UV-IRRADIATION

Lidia N. Skvortsova, Ph.D., Associate Professor of Analytical Chemistry Department, National Research Tomsk State University, Chemical Faculty, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Liudmila N. Chukhlomina, D.Sc., Leading Researcher, Department of Structural Macrokinetics of the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (TSC SB RAS), 10/3, Akademicheskii Avenue, Tomsk, 634021, Russia, E-mail: iudnik@yandex.ru

Darima B. Badmaeva, student, National Research Tomsk State University, Chemical Faculty, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: darimabadmaeva@mail.ru

Relevance of the work is justified by the need to purify dye and finishing plants wastewater from organic dyes.

The main aim of the study: The application of ceramic based composites for the degradation of dyes (methyl orange, methylene blue, thymol and bromthymol blue) under UV-irradiation with addition of the activating reagents (H_2O_2 and $H_2C_2O_4$).

The methods used in the study: X-ray diffraction (Shimadzu XRD 6000 Diffractometer), micro-X-ray spectroscopy (analyzer Shift ED 3000), spectrophotometry (Evolution-600 UV-Vis Spectrophotometer, Thermo Scientific), UV-radiation (mercury-vapor lamp DRL-250).

The results: The elemental and phase analyses of composites based on boron, silicon, chromium and sialon nitrides have been done. It was shown that besides the composite base there were phases of Fe and semiconducting compounds (B_4C , FeB and SiC) in the composite. The activity of the composite materials has been investigated in the process of decolorization of dye solution in the presence of the activating reagents (H_2O_2 and $H_2C_2O_4$) forming photoactive Raff-Phenton and ferrioxalate systems. The highest rate of decolorization (90–98%) has been achieved using boron nitride based composite due to the combination of photo-adsorption and photo-oxidation. The high activity of the composites based on silicon, chromium and sialon nitrides was observed only in the presence of $H_2C_2O_4$ because of the formation of photoactive oxalic complex of Fe(II) and Cr(III) in a solution. The dye degradation has been confirmed by scanning spectrophotometry.

Key words: dyes, photocatalysis, composite material, nitrides, sialon.

Перспективными методами деколоризации сточных вод являются деструктивные методы с использованием высокой окислительной способности гидроксильных радикалов [1]. Фотокаталитическая деградация органических красителей в настоящее время рассматривается в сочетании с их биodeградацией [2]. Нами показано [3], что Fe-содержащие композиты на основе нитридов кремния и бора перспективны для деструкции органических загрязнителей в условиях УФ излучения. Эффективность связана с созданием в растворе фотокаталитических систем (Раффа-Фентона, ферриоксалатная) посредством совмещения гетерогенного и гомогенного катализа.

В работе проведена оценка фотокаталитической активности металлокерамических композитов в процессах деградации красителей (метилоранжевый (МО), метиленовый синий (МС), тимоловый синий (ТС) и бромтимоловый синий (БТС)). Исследованы композиты на основе сialона и нитридов кремния, бора и хрома, полученные методом СВС в ТНЦ СО РАН. Содержание красителей контролировали методом СФ: МС – при λ 661 нм, МО – при λ 661 нм, ТС – при λ 544 нм; БТС – при λ 435 нм. Степень деколоризации (R,%) оценивали по убыли красителя из раствора.

Таблица 1

Фазовый состав композиционных материалов и содержание (масс. %) элементов в исследуемых материалах по данным микрорентгеноспектрального анализа

Образец	Фазовый состав	Содержание, масс. %				
		Fe	Si	C	O	Mg
Б35	BN, Fe, FeB + Fe_2B	15–35	0,3–0,8	1,2–4,1	3,5–5,7	0,3–1,2
Б156	BN, Fe, FeB + Fe_2B , Fe_3C	46–50	0,8	11–17	8–9	0,6
Б179	BN, B_4C , H_3BO_3	–	0.11	10–28	3.0–4.4	0.8–4.9
ФС75–N	Si_3N_4 , Fe, Fe_xSi_y	0,7–1,1	41–47	8–17	1,2–3,9	0,11
ФС65–N	Si_3N_4 , Fe, Fe_xSi_y	2,6–9	38–42	17–25	5,2–6,5	0,12
ФС45–N	Si_3N_4 , Fe, Fe_xSi_y	4–34	24–33	8–9	1,5–6	0,08
SiAlON	$Si_3Al_3O_3N_5$, Fe, Si_3N_4 , SiC	1,6–2,5	9–10	44–46	9–10	–
CrN	CrN, Cr_2N	–	0.1–0.2	5–7	–	–

Из табл. 1 видно, что образцы на основе нитридов бора (BN) и кремния (Si_3N_4) содержат также фазы не вступивших в реакцию ферробора ($FeB + Fe_2B$) и ферросилиция Fe_xSi_y , продуктов горения – Fe, Fe_3C (в присутствии мочевины), борную кислоту. Композиты на основе нитрида бора и сialона включают в свой состав полупроводниковые соединения (BN, B_4C , FeB, SiC), что позволяет ожидать проявления активности их матрицы в условиях УФ излучения.

Видно (табл. 2), что большая степень обесцвечивания растворов наблюдается в присутствии образцов на основе нитрида бора. Согласно [4], нитрид бора является широкозонным полупроводником и в условиях УФ излучения способен адсорбировать электронодонорные молекулы. Наиболее эффективной для очистки сточных вод от красителей является ферриоксалатная система (УФ/ $H_2C_2O_4$), что согласуется с результатами авторов [5]. Высокая степень деградации красителей в присутствии композита CrN с

добавкой $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, по-видимому, связана с образованием фотоактивного комплекса $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

Таблица 2

Результаты деколоризации растворов красителей в присутствии композитов (c_{MC} 5 мг/л; $c_{\text{МО}}$ 10 мг/л; c_{BTC} 10 мг/л; $c_{\text{ТС}}$ 100 мг/л; $m_{\text{кп}}$ 200 мг; $v_{\text{р-ра}}$ 20 мл; $\tau_{(\text{УФ})}$ 20 мин)

Образец	УФ				УФ/ H_2O_2				УФ/ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$			
	MC	МО	BTC	ТС	MC	МО	BTC	ТС	MC	МО	BTC	ТС
Б156	92	90	76	47	91	96	60	32	96	97	88	67
Б35	97	32	27	40	90	83	55	27	98	95	85	44
SiAlON	35	7	26	~0	27	13	29	0	95	89	60	30
ФC75-N	26	2	~0	~0	37	2	27	25	93	39	30	8
ФC65-N	27	20	~0	32	56	8	—	17	70	92	—	—
ФC45-N	49	39	30	12	76	35	50	12	60	82	75	12
CrN	39	2	15	10	35	12	31	14	92	94	86	41

Выводы:

1) показано, что деградация красителей в присутствии композитов на основе нитрида бора связана не только с действием гидроксил-радикалов, образующихся в растворе в условиях фотокаталитических систем, но и с активностью керамической матрицы, в состав которой входят полупроводниковые соединения;

2) активность композитов на основе нитрида кремния прежде всего связана с содержанием железа, необходимого для образования систем Раффа-Фентона и ферриоксалатной в присутствии реагентов-активаторов.

Данное научное исследование выполнено при поддержке Программы «Научный фонд ТГУ им. Д.И. Менделеева» в 2015-2016 гг.

Список литературы

1. Ince N.H. UV/H₂O₂ degradation and toxicity reduction of textile azo dyes: Remazol Black-B, a case study / Stefan M.I., Bolton J.R. // Journal of Advanced Oxidation Technologies. 1997. Vol. 2, No 3. P. 442–448.
2. Donlagic J., Levee J. Comparison of catalyzed and noncatalyzed oxidation of azo dye and effect on biodegradability // Environmental Science and Technology. 1998. Vol. 32, No 9. P. 1294–1302.
3. Skvortsova L.N. Catalytic Oxidation of Phenol in the Presence of Iron-containing Composites Based on Silikon and Boron Nitrides / Chuklomina L.N., Mokrousov G.M., Batalova V.N., Wu J.J. // Russian J. Appl. Chemistry. 2012. Vol. 85, No 1. P. 2021–2025.
4. Гарибов А.А. Фотолиз H_2O и CO_2 на поверхности графитоподобного нитрида бора / Гасанов Н.Г., Мехрабова М.А. // Физика и астрономия. 2005. No 5. С. 149–151.
5. Binsong W. Photodegradation of reactive dyes by UV/ferrioxalate/ H_2O_2 system / Junli H., Jie Z. // High Technol. Lett. 2004. Vol.10, No 4. P.75–78.

References

1. Ince N.H. UV/H₂O₂ degradation and toxicity reduction of textile azo dyes: Remazol Black-B, a case study / Stefan M.I., Bolton J.R. // Journal of Advanced Oxidation Technologies. 1997. Vol. 2, No 3. P. 442–448.
2. Donlagic J., Levee J. Comparison of catalyzed and noncatalyzed oxidation of azo dye and effect on biodegradability // Environmental Science and Technology. 1998. Vol. 32, No 9. P. 1294–1302.
3. Skvortsova L.N. Catalytic Oxidation of Phenol in the Presence of Iron-containing Composites Based on Silikon and Boron Nitrides / Chuklomina L.N., Mokrousov G.M., Batalova V.N., Wu J.J. // Russian J. Appl. Chemistry. – 2012. Vol. 85, No 1. P. 2021–2025.
4. Garibov A.A. Fotoliz H_2O i CO_2 na poverhnosti grafitopodobnogo nitrida bora / Gasanov N.G., Mehrabova M.A. // Fizika i astronomiya. 2005. No 5. S. 149–151.
5. Binsong W. Photodegradation of reactive dyes by UV/ferrioxalate/ H_2O_2 system / Junli H., Jie Z. // High Technol. Lett. 2004. Vol.10, No 4. P.75–78.

УДК 677.494.742.3:543.554.4

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ В ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Скворцова Лидия Николаевна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Шерстобоева Мария Владимировна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: marycher@mail.ru

Лысак Илья Александрович, канд. техн. наук, доцент кафедры Инженерной графики и промышленного дизайна Национального исследовательского Томского политехнического университета, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: h-0-h@yandex.ru

Лысак Галина Владиленовна, канд. хим. наук, доцент кафедры Инженерной графики и промышленного дизайна Национального исследовательского Томского политехнического университета, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: lysak_ia@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью знания протолитических свойств поверхности тонковолокнистых полимерных материалов (ТВПМ), природы и количества активных центров для выявления их функциональных свойств.

Цель работы: заключалась в установлении природы поверхностных активных центров ТВПМ, оценке их количества и констант кислотной и основной диссоциации.

Методы исследования: ИК-спектроскопия (ИК Фурье спектрометр Nicolet 6700), метод потенциометрического титрования в водных и неводных средах (рН-метр-милливольтметр РР-15).

Результаты: исследованы протолитические свойства ТВПМ на основе полипропилена (ПП), полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и поликарбоната (ПК), полученных методом аэродинамического диспергирования расплавов соответствующих полимеров по технологии, разработанной в ТГАСУ. Методом ИК-спектроскопии идентифицированы поверхностные активные центры – обнаружены частоты поглощения карбоксильных групп и слабоосновных – альдегидных и эпоксидных групп. Из зависимостей потенциала водной среды от времени пребывания исследуемых волокон в растворителе обнаружено, что в ТВПМ на основе ПП преобладают кислотные ($-\text{COOH}$) центры, на основе ПЭТФ – основные ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) центры, на основе ПК – кислотные ($-\text{CH}_2\text{COOH}$) и основные ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) центры равно выражены. Построены кривые потенциометрического титрования ТВПМ в водной и смешанной водно-диметилформамидной ($\text{H}_2\text{O}:\text{DMF} = 40:60$) средах, из которых определены количество активных групп различной природы и значения их pK_a . Установлено, что исследуемые волокна имеют низкие значения ёмкости как по кислотным, так и по основным центрам. Значения pK_a протолитических центров Льюиса указывают на их слабые кислотные и основные свойства.

Ключевые слова: полимерные тонковолокнистые материалы, поверхностные протолитические центры, ИК-спектроскопия, потенциометрическое титрование, неводные среды.

INVESTIGATION OF ACID-BASED PROPERTIES OF FINE-FIBROUS POLYMERIC BASE SUPPORT IN AQUEOUS AND NON-AQUEOUS SOLUTIONS

Lidija N. Skvortsova, Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Mariya V. Sherstoboeva, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: merycher@mail.ru

Iliya A. Lysak, Ph.D., Associate Professor of Analytical Chemistry Department, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: h-0-h@yandex.ru

Galina V. Lysak, Ph.D., Associate Professor of Engineering Graphics and Industrial Art Department, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: lysak_ia@mail.ru

Relevance of the work is determined by the necessity of knowledge of protolytic properties of fine-fibrous polymeric material (FFPM) surface, the nature and quantity of active sites for the determination of their functional properties.

The main aim of the study was: the determination of the nature of surface active sites of FFPM and their quantity, and determination of the acid and base dissociation constants.

The methods used in the study: IR-spectrometry (Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer), potentiometric titration in aqueous and non-aqueous solutions (Sartorius Professional pH Meter PP-15, Germany).

The results: The protolytic properties of FFPM based on polypropylene (PP), polyethyleneterephthalate (PET) and polycarbonate (PC) obtained by aerodynamic dispersion of corresponding polymer melts according to the technique developed in Tomsk State University of Architecture and Building (TSUAB, Tomsk, Russia) have been studied. The surface active sites have been identified by IR-spectroscopy; absorption frequencies for carboxylic and weak-base groups, namely aldehyde and epoxide groups, have been found. The dependences between water solution potential and hold time of the fibres in a solvent have shown that the ($-\text{COOH}$) acid centers dominate in the PP-based FFPM; the ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) base centers dominate in the PET-based FFPM; the ($-\text{CH}_2\text{COOH}$) acidic and ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) base centers are equal in the PC-based FFPM. The quantity of different active groups and the value of pK_a constant have been determined with the help of the potentiometric titration curves obtained for FFPM in aqueous and aqua-dimethylformamide ($\text{H}_2\text{O}:\text{DMF} = 40:60$) solutions. It was determined that the fibres have low values of capacity of both acidic and base centers. The pK_a constant of protolytic Lewis's centers point at their weak acidic and base properties.

Key words: polymeric fine-fibrous materials, surface protolytic centers, IR-spectroscopy, potentiometric titration, non-aqueous solutions

Тонковолокнистые полимерные материалы (ТВПМ) синтезированы сравнительно недавно, но уже зарекомендовали себя как адсорбенты для очистки воды от тяжелых и токсичных металлов, сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности загрязнённых водных бассейнов, как перспективные носители для закрепления наночастиц с различными функциональными свойствами. Эффективность применения ТВПМ определяется условиями синтеза, дисперсностью, природой и количеством поверхностных активных центров. Для эффективного использования ТВПМ необходимо знание протолитических свойств поверхностных активных групп. Поскольку активные центры ТВПМ характеризуются слабыми протолитическими свойствами, для определения их количества и силовых показателей (pK_a) использовали метод потенциометрического титрования в неводных средах, усиливающих кислотно-основные свойства.

В работе представлены результаты идентификации функциональных групп на поверхности ТВПМ методом ИК-спектроскопии [1], исследования протолитических свойств ТВПМ методом потенциометрического титрования.

Результаты идентификации поверхностных центров ТВПМ методом ИКС

№	Полимерная основа	γ, cm^{-1}	Группы
1	полипропилен	1717,2; 1648,8 1716,5 1241,7; 1116,9; 1094,0	$-\text{COONa}$ s, $-\text{COOH}$ s (карбоксил.) $-\text{CHO}$ (альдегиды) $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ (эпоксиды)
2	полиэтилентерефталат	1718,7 1259,9; 1118,0; 1097,0	$-\text{COOH}$ (карбоксил.) $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ (эпоксиды)
3	поликарбонат	1771,3 1221,4; 1107,5; 1079,9	$-\text{CH}_2\text{COOH}$ (карбоксил.) $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ (эпоксиды)

Большой набор активных центров наблюдается в ТВПМ на основе ПП (табл.). Причём, все исследуемые волокна содержат кислотные (карбоксильные) и основные центры Льюиса (альдегидные, эпоксидные).

Для усиления слабокислотных центров использовали диметилформамид (ДМФ), который широко применяется в неводном титровании [2]. В качестве среды для титрования применяли смешанный растворитель $\text{H}_2\text{O}:\text{ДМФ}$ с массовой долей ДМФА 60 %.

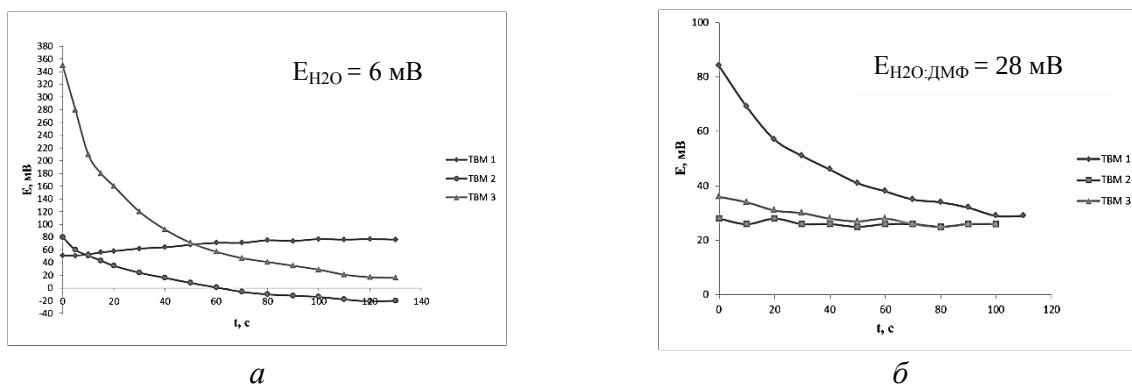


Рис. 1. Протолитические свойства тонковолокнистых материалов: а – в воде; б – в водно–ДМФА среде

Для оценки протолитических свойств поверхности ТВПМ получены зависимости потенциала (E) водной и смешанной H_2O :ДМФ среды в присутствии волокон от времени (рис.). Видно (рис. 1, а), что в присутствии ТВПМ №1 водная среда подкисляется, что указывает на преобладание карбоксильных групп, в присутствии ТВПМ №2 значение E системы за первые 2 минуты изменяется от 80 до -16 мВ , что связано с большим числом основных центров Льюиса. В присутствии ТВПМ №3 равновесный потенциал раствора близок к потенциалу растворителя, видимо, вследствие равного количества центров кислотного и основного характера. В смешанном растворителе (рис. 1, б) значения равновесных E всех ТВПМ стремятся к значению потенциала растворителя. Это указывает, что протолитический процесс обрывается на стадии образования ионной пары, поскольку диэлектрическая проницаемость ДМФ ($\epsilon = 27$) существенно ниже, чем воды ($\epsilon = 78$). Однако полнота протекания процесса титрования в смешанном растворителе выше, так как ДМФ характеризуется выраженными основными свойствами и меньшим значением константы автопротолиза ($K_s = 2 \cdot 10^{-25}$), чем в вода ($K_w = 1 \cdot 10^{-14}$).

Выводы:

- 1) методом ИК-спектроскопии идентифицированы поверхностные активные центры ТВПМ на основе ПП, ПЭТФ, ПК. Показано, что волокно на основе ПП характеризуется большим набором функциональных групп;
- 2) методом потенциометрического титрования ТВПМ в воде и водно-ДМФА средах выявлено, что в образце ТВПМ на основе ПП преобладают карбоксильные группы, в ТВПМ на основе ПЭТФ – преобладают основные центры Льюиса, а в ТВПМ на основе ПК – содержание кислотных и основных центров практически одинаково.

Список литературы

1. Fadeeva Y.A., Safonova L.P. Dissociation constant of acetic acid in (N,N-dimethylformamide+water) mixtures at temperature 298,15 K //J. Solut. Chem. 2011. Vol. 40, No 6. P. 980–988.
2. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта. М.: Химия, 1976. 471 с.

References

1. Fadeeva Y.A., Safonova L.P. Dissociation constant of acetic acid in (N,N-dimethylformamide+water) mixtures at temperature 298,15 K //J. Solut. Chem. 2011. Vol. 40, No 6. P. 980–988.
2. Infirakrasnaya spektroskopiya polimerov/ Pod red. I. Dehanta. M.: Himiya, 1976. 471 s.

УДК 546.831.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫСАЛИВАНИЯ МИКРОВОЛОКОН $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ИЗ РАСТВОРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Смороков Андрей Аркадьевич, студент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Физико-технический институт, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: wolfraum@yandex.ru

Актуальность работы обусловлена потребностью получения диоксида циркония в форме микроволокон. Исходным сырьём для диоксида циркония является микроволокно оксихлорида циркония.

Целью работы являлось определение оптимальных условий для высаливания оксихлорида циркония.

Методы исследования: осаждение $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ из пересыщенного раствора соляной кислотой.

Результаты: использование соляной кислоты с концентрацией меньше чем 25 % не вызывает высаливание и кристаллизацию оксихлорида циркония.

Ключевые слова: оксихлорид циркония, соляная кислота, микроволокна, высаливание, диоксид циркония.

THE SURVEY OF THE MICROFIBER $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ SALTING OUT PROCESS FROM THE SOLUTION BY HYDROCHLORIC ACID

Andrey A. Smorokov, student, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of Physics and Technology, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: wolfraum@yandex.ru

Relevance of the work is due to the need to obtain zirconium dioxide in the microfiber form. The feedstock for zirconium dioxide is zirconyl chloride.

The main aim of the study: the determination of the optimal conditions for the zirconyl chloride salting out.

The methods used in the study: the $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ precipitation from the supersaturation solution by hydrochloric acid.

The results: the hydrochloric acid using with concentration less than 25% HCl does not make the salting out and crystallization of the zirconyl chloride.

Key words: zirconyl chloride, hydrochloric acid, microfibers, salting out, zirconium dioxide

Эксперимент проводился с четырьмя растворами оксихлорида циркония с концентрацией $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – 800, 1000, 1300 и 1700 г/л воды. Из бюретки в интенсивно перемешиваемый раствор оксихлорида циркония добавлялся по каплям раствор соляной кислоты известной концентрации.

В случае добавления концентрированной (36 % HCl) соляной кислоты в насыщенный раствор происходило локальное высаливание кристаллов субмикронных размеров, которые в дальнейшем не поддаются фильтрации и сушке. В процессе сушки таких кристаллов неизбежно их оплавление и потеря монокристаллической структуры.

При снижении концентрации кислоты в пределах от 36 % HCl до 25 % HCl скорость высаливания замедлялась, кислота успевала равномерно распределиться по раствору, что вызывало равномерное высаливание кристаллов $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ по всему объёму.

Зависимости количества введённой кислоты от её концентрации для возникновения кристаллизации представлены на рис. 1.

Использование соляной кислоты концентрацией менее 25 % HCl вообще не вызывает высаливания и кристаллизации оксихлорида циркония. При температуре 20–25 °С для высаливания оксихлорида циркония удобно использовать перенасыщенные растворы концентрацией 1000–1500 г/л. Для уменьшения коррозии аппаратуры лучше использовать разбавленную соляную кислоту концентрацией 80 %. Количество добавляемой кислоты рассчитывается по графику на рисунку 1.

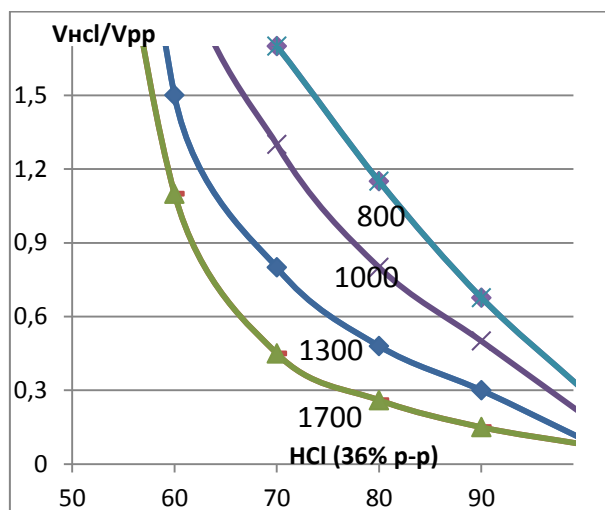


Рис. 1. Зависимости отношения объемов кислоты и раствора для возникновения кристаллизации от концентрации кислоты, для различных концентраций раствора оксихлорида циркония 1700, 1300, 1000, 800

Выводы:

- 1) оптимальная концентрация кислоты, используемая для высаливания оксихлорида циркония находится в интервале от 25 до 36 %;
- 2) пересыщенный раствор оксихлорида циркония должен содержать 1000–1500 г/л $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$;
- 3) температура ведения процесса составляет 20–25 °С.

Список литературы

1. Химия и технология редких и рассеянных элементов, под ред. К.А. Большакова. Т.2. М.: Высшая школа, 1976.
2. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980.
3. Гузеев В.В., Дьяченко А.Н., Жиганов А.Н., Лавренюк П.И. Способ получения микроволокон диоксида циркония // Патент РФ №2193608 от 27.11.2002 г.

References

1. Himiya i tehnologiya redkih i rasseyannyh `elementov, pod.red.K.A.Bol'shakova. T.2. M.:Vysshaya shkola, 1976.
2. Vasserman I.M. Himicheskoe osazhdenie iz rastvorov. L.: Himiya, 1980.
3. Guzeev V.V., D'yachenko A.N., Zhiganov A.N., Lavrenyuk P.I. Sposob polucheniya mikrovolokon dioksida cirkoniya // Patent RF №2193608 ot 27.11.2002 g.

УДК 54.052

СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Сорванов Александр Александрович, студент 2 курса, кафедра ВМС и НХ, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: wellitson@gmail.com

Поздняков Максим Александрович, аспирант, кафедра ВМС и НХ, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: mks123@yandex.ru

Рубцов Константин Валерьевич, магистрант, кафедра ВМС и НХ, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: :r-konst@inbox.ru
Филимошкин Анатолий Георгиевич, д-р хим. наук, профессор кафедры ВМС и НХ, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: filag05@rambler.ru

Актуальность работы обусловлена практической ценностью этилового эфира глиоксалевого кислоты как компонента тонкого органического синтеза, который применяется в фармакологии, косметике, гидроочистке нефтепродуктов, в производстве пестицидов, синтезе аминокислот. В Российской Федерации промышленное производство глиоксалевого кислоты и её эфиров отсутствует.

Цель работы: синтез этилглиоксалата с использованием глиоксалевого кислоты и её солей, определение массовой доли полученного эфира, оценка выхода, идентификация эфира и его очистка.

Методы исследования: ИК-спектроскопия, потенциометрическое кислотно-основное титрование, гравиметрия и др.

Результаты: синтезирован этилглиоксалат различными способами с выходами от 15 до 90%; интерпретированы ИК-спектры эфира, полученного из кальциевой соли глиоксалевого кислоты. Проведена оптимизация подходов к синтезу, выделению и очистке продуктов.

Ключевые слова: этиловый эфир глиоксалевого кислоты, глиоксалева кислота, кальциевая соль глиоксалевого кислоты, этерификация.

SYNTHESIS AND IDENTIFICATION OF GLYOXYLIC ACID ETHYL ESTER

Alexander A. Sorvanov, second year student, National Research Tomsk State University, Chemistry Faculty, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: wellitson@gmail.com

Maxim A. Pozdniakov, postgraduate student, Department of HMC and PC, National Research Tomsk State University, Chemistry Faculty, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: mks123@yandex.ru

Konstantin V. Rubtsov, undergraduate student, Department of HMC and PC, National Research Tomsk State University, Chemistry Faculty, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: r-konst@inbox.ru

Anatoly G. Filimoshkin, D.Sc., Professor, Department of HMC and PC, National Research Tomsk State University, Chemistry Faculty, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: filag05@rambler.ru

Relevance of the work is due to the practical value of ethyl ester of glyoxylic acid as a component of fine organic synthesis which is used in pharmacology, cosmetics, petroleum hydrorefining, in pesticides and amino acids production. There is no industrial production of glyoxylic acid and its derivatives in Russian Federation.

The aim of the investigation is as follows: synthesis of ethyl glyoxylate from glyoxylic acid and from its salts, determination of the mass fraction of synthesized ethyl esters and their yield; identification and purification of the target product.

The methods used: infrared spectroscopy, potentiometric acid-base titration, gravimetry, etc.

The results: Ethyl glyoxylate was synthesized by different methods with yields from 15 to 90 %, IR-spectra of the ethyl ester obtained from calcium glyoxylate were interpreted. The optimization approaches to the synthesis, isolation and purification of the products have been carried out.

Key words: Ethyl glyoxylate, glyoxylic acid, calcium glyoxylate, esterification.

Этилглиоксалат (ЭГ) – желтоватая жидкость с приятным запахом, которая на воздухе становится бесцветной и вязкой [1]. ЭГ в последние годы широко применяется в фармакологии, косметической индустрии, гидроочистке нефтепродуктов, производстве пестицидов, синтезе аминокислот. Однако, несмотря на кажущуюся простоту химической формулы, проведение с высокими выходами синтезов эфира и выделение чистых целевых продуктов сталкивается с серьезными методическими трудностями.

Целью работы является проведение синтеза ЭГ с использованием глиоксалевого кислоты (ГК) и её солей, получение которых в последнее время успешно проводится [2] в ЛКИ ТГУ, оптимизация выходов и идентификации эфира, его выделения и очистки.

Результаты и их обсуждение:

1. *Синтез ЭГ прямой этерификацией.* В качестве исходных реагентов использовали 50 % водный раствор ГК, этиловый спирт (ректификат, 96 %) и концентрированную серную кислоту в качестве катализатора.



Рис. 1. Схема реакции этерификации ГК этиловым спиртом

1.1 Реакцию проводили при 30 °С, непрерывно перемешивая, в течение 18 ч. ЭГ экстрагировали толуолом из реакционной смеси в присутствии хлорида натрия для разрушения эмульсии. Массовую долю эфира в толуольном экстракте определяли взвешиванием продукта после полного удаления толуола. Выход продукта – 15 %.

1.2 Время реакции 2 ч. при температуре кипения смеси и непрерывном перемешивании. ЭГ экстрагировали толуолом при комнатной температуре. Массовую долю эфира в толуольном экстракте определяли взвешиванием продукта после полного удаления толуола. Выход продукта составил 15 %.

2. *Синтез ЭГ из кальциевой соли ГК [3].* В качестве исходных реагентов использовали сухую кальциевую соль ГК, этиловый спирт (ректификат, 96 %) и эквимольное количество концентрированной H_2SO_4 . Реакцию проводили при 30°С и трёхкратном избытке этанола при перемешивании в течение 1 ч. Сульфат кальция отделяли фильтрованием, промывали его на фильтре холодным этанолом и объединяли с фильтратом. Массовую долю эфира определяли взвешиванием продукта после испарения спирта. Выход продукта – 90 %.

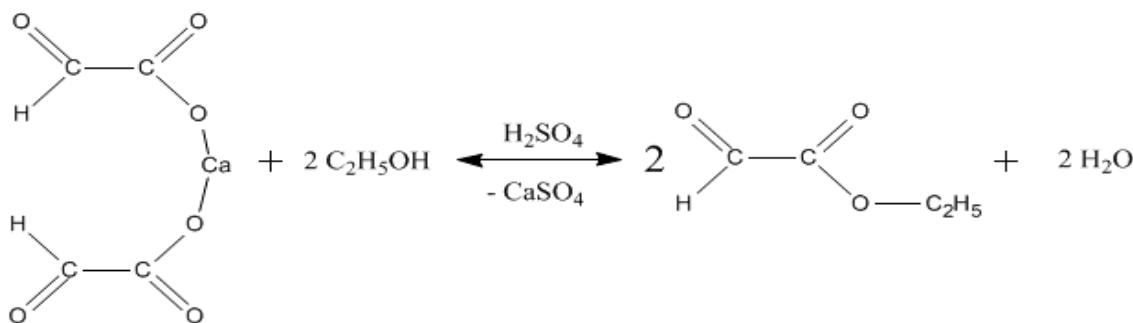


Рис. 2. Схема реакции кальциевой соли ГК с этиловым спиртом

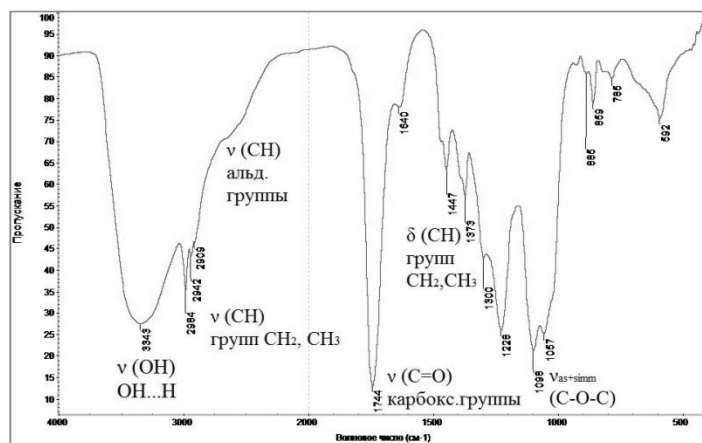


Рис. 3. ИК-спектр ЭГ, полученного из кальциевой соли ГК

3. **Идентификация ЭГ.** Был зарегистрирован и расшифрован [4] ИК-спектр эфира, полученного из кальциевой соли (рис. 3).

Выводы:

- 1) этерификация глиоксальной кислоты этанолом в классических условиях при умеренных и высоких температурах приводит к малым выходам эфира;
- 2) синтез ЭГ из кальциевой соли ГК протекает за 1 час с высоким выходом, что позволит разработать условия получения охраноспособного продукта;
- 3) дополнительные условия будут включать очистку ЭГ перегонкой под вакуумом в присутствии специальных добавок с периодической регистрацией ЯМР- и ИК-спектров, а так же сопровождаться анализом методом ВЭЖХ.

Список литературы

1. Hook J. M. A Simple and Efficient Synthesis of Ethyl and Methyl Glyoxylate // Synthetic Communications. 1984. Vol. 14, Is.1 P. 83–87
2. Pozdniakov M. Glyoxylic Acid Separation from Products of Glyoxal Oxidation in the Form of its Calcium Salt / M. Pozdniakov, K. Rubtsov, L. Rasskazova, A. Filimoshkin // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1085. P. 74–78
3. Trivedi N. R. Synthesis of Alkyl Glyoxylates / N. R. Trivedi, S. B. Chandalia // Organic Process Research & Development. 1998. Vol. 2, Is.5. P. 332–333
4. Казицына Л.А. Применение УФ, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. М.: Высш. шк., 1971. 264 с.

References

1. Hook J. M. A Simple and Efficient Synthesis of Ethyl and Methyl Glyoxylate // Synthetic Communications. 1984. Vol. 14, Is.1 P. 83–87
2. Pozdniakov M. Glyoxylic Acid Separation from Products of Glyoxal Oxidation in the Form of its Calcium Salt / M. Pozdniakov, K. Rubtsov, L. Rasskazova, A. Filimoshkin // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1085. P. 74–78
3. Trivedi N. R. Synthesis of Alkyl Glyoxylates / N. R. Trivedi, S. B. Chandalia // Organic Process Research & Development. 1998. Vol. 2, Is.5. P. 332–333
4. Kazitsyna L. A. Primenenie UF, IK- i YaMR-spekroskopii v organicheskoy khimii / L. A. Kazitsyna, N. B. Kupletskaya. M. Vyssh. shk., 1971. 264 s.

УДК 66.048.6

НОВЫЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Стеблевская Надежда Ивановна, д-р хим. наук, вед. науч. сотр. Института Химии
Дальневосточного отделения Российской академии, 690022, Россия, г. Владивосток, пр. 110-летия
Владивостока, 159, E-mail: steblevskaya@ich.dvo.ru

Белобелецкая Маргарита Витальевна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Института Химии
Дальневосточного отделения Российской академии, 690022, Россия, г. Владивосток, пр. 110-летия
Владивостока, 159, E-mail: rita@ich.dvo.ru

Медков Михаил Азарьевич, д-р хим. наук, заведующий лабораторией Института Химии
Дальневосточного отделения Российской академии, 690022, Россия, г. Владивосток, пр. 110-летия
Владивостока, 159, E-mail: medkov@ich.dvo.ru

Интерес к комплексным соединениям на основе оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) и смешанных оксидов РЗЭ и других металлов обусловлен их специфическими свойствами, а также тем, что они являются перспективными предшественниками для получения различных материалов на основе оксидов РЗЭ: адгезионно-защитных покрытий, оптических процессоров, сверхпроводников, магнетиков, светотрансформирующих полимеров, катализаторов, люминофоров, рентгенозащитных и других композиционных материалов различного функционального назначения, в том числе наноструктурированных.

Метод синтеза материалов различного функционального назначения влияет на состав, структуру, размеры частиц и определяет технологичность процесса их получения. До сих пор одним из важных направлений современных исследований в области синтеза наноразмерных форм оксидов и материалов на их основе является разработка и совершенствование конкретных методик их получения.

Цель работы заключалась в получении различных композиционных материалов низкотемпературным методом. В работе использовали атомно-абсорбционный, рентгеноспектральный и рентгенофазовый методы, люминесцентную и ИК-спектроскопию.

Показана перспективность получения сложнооксидных нанокomпозитов европия, железа, висмута и циркония как в виде объемных порошков, так и тонкопленочных покрытий на различных подложках при низкотемпературном пиролизе органических экстрактов на базе экстракционных систем с различными полифункциональными лигандами.

Получены наноразмерные сложнооксидные композиты европия и висмута, ферриты европия и висмута, обладающие магнитными свойствами. Установлено влияние размерного фактора на магнитные характеристики феррита EuFeO_3 .

Разработаны методики получения люминофоров на основе оксидов и сульфоксидов РЗЭ красного и зеленого цвета свечения. Получены люминесцентные и светозащитные покрытия на кварцевой и кремниевой подложках.

Ключевые слова: экстракционно-пиролитический метод, функциональные наноразмерные композиты.

A NEW LOW-TEMPERATURE METHOD FOR SYNTHESIS OF FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON METAL OXIDES

Nadezhda I. Steblevskaya, D.Sc., Leading Researcher, Institute of Chemistry, Far – East Branch of the Russian Academy of Sciences, 159, 100-letya Vladivostoka Avenue, Vladivostok, 690022, Russia,
E-mail: stblevskaya@ich.dvo.ru

Margarita V. Belobeletckaya, Ph.D., Senior Researcher, Institute of Chemistry, Far – East Branch of the Russian Academy of Sciences, 159, 100-letya Vladivostoka Avenue, Vladivostok, 690022, Russia,
E-mail: rita@ich.dvo.ru

Mikhail A. Medkov, D.Sc., Head of the Laboratory, Institute of Chemistry, Far – East Branch of the Russian Academy of Sciences, 159, 100-letya Vladivostoka Avenue, Vladivostok, 690022, Russia,
E-mail: medkov@ich.dvo.ru

Interest to the complex compounds based on the rare-earth element oxides and mixed rare-earth and other metal oxides is connected with their specific properties as well as the fact that they are perspective precursors for obtaining various materials based on the rare-earth oxides: adhesive-protective coatings, optical processors, superconductors, magnetic, light-transforming polymers, catalysts, luminophors, X-ray-protective and other composition materials for various functional purposes, nano-structurized among them. The method of synthesis of various functional materials influences their structure, composition, particle size and determines the technology of their obtaining. Up to now, development and improvement of specific techniques for their preparation are important directions of the modern investigations in the sphere of synthesis of nano-scale oxides and materials on their base.

The purpose of this work consisted in preparation of various composition materials by the low-temperature method.

For this work, the atomic absorption, X-ray spectral and X-ray diffraction methods as well as the luminescent and IR spectroscopy were used.

Potentialities of obtaining europium, iron, bismuth, and zirconium mixed-oxide nanocomposites as both voluminous and thin-layer coatings on various supports by the low-temperature pyrolysis of organic extracts based on extraction systems with different polyfunctional ligands was shown.

Some nano-scale europium and bismuth mixed-oxide composites as well as europium and bismuth ferrites displaying magnetic properties were obtained. Influence of the size factor on the magnetic properties of EuFeO_3 were determined.

The techniques for preparation of the luminophors of red and green luminescence based on rare-earth oxides and sulphoxides were worked out. The luminescent and light-protective coatings on quartz and silicon supports were obtained.

Key words: extraction-pyrolytic method, functional nano-scale composites.

Одним из важных направлений современных исследований в области синтеза нанотубулярных материалов на основе РЗЭ является разработка и совершенствование конкретных методик их получения, установление общих закономерностей образования определенных наноструктур и выявление наиболее эффективных методов их получения. В этом отношении перспективными по сравнению с высокотемпературными методами

твердофазного синтеза являются так называемые методы «мягкой химии» или растворные методы: золь-гель и экстракционно-пиролитический [1–2].

Анализ экспериментальных данных позволил выявить эффективные системы для экстракционно-пиролитического метода получения материалов на основе оксидов европия, тербия, железа, марганца, висмута, циркония, кремния и металлической платины. Методом пиролиза насыщенных экстрактов получены композиты на основе оксидов указанных металлов как в виде наноразмерных порошков, так и тонких покрытий на диэлектрических подложках [3]. Выбор экстракционных систем оказывает существенное влияние как на состав продуктов пиролиза экстрактов, так и на температуру процесса. Пиролизом смешанных экстрактов висмута с РЗЭ получены соединения BiEuO_3 , BiTbO_3 , BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0,775}\text{Eu}_{0,225}\text{O}_{1,5}$.

Получение пленок и покрытий различного функционального назначения методом пиролиза экстрактов имеет преимущества по сравнению с выращиванием их на подложке, погруженной в расплав, или путем химического газо-фазного осаждения на подложке [3]. Пиролиз насыщенных экстрактов циркония приводит к образованию пригодной для получения высокотемпературных защитных покрытий кубической модификации двуокиси циркония.

На кварцевой подложке и на карбидокремниевом волокне Хай-Никалон были получены многослойные покрытия ZrO_2 и установлено, что введение в экстракты циркония экстрактов висмута для улучшения адгезионных свойств покрытия после пиролиза одновременно стабилизирует кубическую модификацию оксида циркония. Толщина полученной пиролизом экстрактов многослойной оксидной пленки ZrO_2 на волокне не превышает одного микрона.

Получены нанодисперсные покрытия мультиферроика EuFeO_3 , платины и оксида европия на аморфном диоксиде кремния и полученные плазменно-электрохимическим методом структуры TiO_2/Ti . Исследование каталитической активности наноразмерных композитов $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$, $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и Pt/SiO_2 показало, что полная конверсия CO в CO_2 при использовании Pt/SiO_2 достигается при 250°C .

Использование экстракционно-пиролитического метода позволяет эффективно получать в сравнительно мягких условиях не только тонкие пленки и покрытия, но и наноразмерные композиты на основе оксидов РЗЭ и смешанных оксидов РЗЭ с другими металлами. Установлены некоторые зависимости состава продуктов пиролиза смешанных экстрактов тербия и марганца от соотношения компонентов в органической фазе и синтезированы индивидуальные наноразмерные манганиты тербия TbMnO_3 и TbMn_2O_5 .

После пиролиза смешанных экстрактов железа и европия при соответствующем соотношении металлов в органической фазе методом рентгенофазового анализа идентифицированы следующие соединения EuFeO_3 и $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Размеры частиц в образцах синтезированных манганитов и ферритов РЗЭ составляют 5–20 нм. Образцы феррита европия EuFeO_3 , полученные экстракционно-пиролитическим методом, имеют температуру блокировки, сопоставимую или превышающую 300 К, то есть проявляют ферромагнитные свойства уже при комнатной температуре. Зависимости полной и остаточной намагниченностей полученных экстракционно-пиролитическим методом наноразмерных $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и EuFeO_3 указывают на проявление зависящих от состава магнитных свойств. Такое поведение полной и остаточной намагниченности является характерным для нанокристаллических ферромагнитных структур и аморфных магнитных материалов.

Низкотемпературным пиролизом смешанных экстрактов получены нанодисперсные люминофоры на основе оксидов, окисульфидов и фосфатов РЗЭ красного и зеленого свечения. Образцы люминофоров на основе оксидов и окисульфидов РЗЭ после пиролиза представляют собой агломераты, размеры которых 100–200 нм. После разрушения агломератов диспергированием образцов в этиловом спирте размеры частиц нанокompозитов по данным атомно-силовой микроскопии составляют 40–50 нм.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что преимущества экстракционно-пиролитического метода наиболее полно проявляются при получении наноразмерных пленок и покрытий материалов различного функционального назначения, таких как катализаторов, магнитных материалов, люминофоров

Список литературы

1. Холькин А.И. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов / А.И. Холькин, Т.Н. Патрушева. М.: КомКнига, 2006. 288 с.
2. Захарова Г.С. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов d-металлов: синтез и моделирование / В.Л. Волков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 7. С. 651–685.
3. Стеблевская Н.И. Получение наноразмерных смешанных оксидов тербия и марганца методом пиролиза экстрактов / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, М.В. Белобелецкая // Химическая технология. 2009. Т. 10, № 6. С. 350–354.

References

1. Kholkin A.I. Ekstraktsionno-piroliticheskiy metod. Poluchenie funktsionalnykh oksidnykh materialov / A.I. Kholkin, T.N. Patrusheva. M. Komkniga., 2006. 288s.
2. Zakharova G.S. Nanotrubki i rodstvennye nanostruktury oksidov d-metallov: sintez i modelirovanie / G.S. Zakharova, V.L. Volkov, V.V. Ivanovskaya, L.A. Ivanovskiy // Uspehi himii. 2005. T. 74, No 7. S. 651–685.
3. Steblevskaya N.I. Polychenie nanorazmernykh smeshannykh oksidov terbiya i margantsa metodom piroliza ekstraktov / N.I. Steblevskaya, M.A. Medkov, M.V. Belobeletskaia // Himicheskaya tehnolodiya. 2009. T. 10, №No 6. S. 350–354.

УДК 547.422.3+546.265.4

МЕТАЛЛОДЕНДРИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Свистунова Ирина Валентиновна, канд. хим. наук, доцент кафедры общей, неорганической и элементоорганической химии, Дальневосточный федеральный университет, Школа естественных наук, 690091, Россия, г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27, E-mail: irasvist@gmail.com

Верховых Дарья Андреевна, студент, Дальневосточный федеральный университет, кафедра общей, неорганической и элементоорганической химии, Школа естественных наук, 690091, Россия, г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27, E-mail: dverhovyyh@gmail.com

Актуальность работы обусловлена уникальностью физических, фото-физических и каталитических свойств металлодендримеров.

Цель работы: заключалась в получении тетраядерного ацетилацетонатного комплекса хрома и исследовании возможности наращивания еще одной координационной сферы.

Методы исследования: инфракрасная спектроскопия, рентгенофазовый анализ.

Результаты: получены и исследованы полиядерные ацетилацетонатные комплексы.

Ключевые слова: металлодендримеры, полиядерные, сульфенилхлорид, ацетилацетонат, комплекс, полимер.

METALLODENDRIMERS BASED ON METAL'S ACETILACETONATES

Irina V. Svistunova, Ph.D., Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, Far Eastern Federal University, department of inorganic and element organic chemistry, 27, Oktyabrskaya street, Vladivostok, 690091, Russia, E-mail: irasvist@gmail.com

Daria A. Verkhovyykh, student, Far Eastern Federal University, department of inorganic and element organic chemistry, 27, Oktyabrskaya street, Vladivostok, 690091, Russia, E-mail: dverhovyyh@gmail.com

Relevance of the work is due to the unique physical, photo-physical and catalytic properties of metallodendrimers.

The main aim of the study: was to obtain chromium tetranuclear acetylacetonate complexes and study the possibility of building another coordination sphere.

The methods used in the study: infrared spectroscopy, X-ray analysis.

The results: acetylacetonate polynuclear complexes were obtained and studied.

Key words: metallodendrimers, polynuclear, sulfenylchloride, acetylacetonate, a complex polymer.

Due to the unique physical, photo-physical and catalytic properties metallodendrimers became widespread class of compounds. Their characteristics which coupling with the properties of the certain transition metals dendrimers may be, for example, create effects of light-harvesting or transporting of energy particles [1]. That's why is so interesting to develop methods of synthesis of new metallodendrimers classes.

One possibility is to use the reactive functional groups of the metal complexes. We have shown the possibility of the formation of branched structures based on sulphenylchlorides trisatsetilatsetonate metal complexes. Polynuclear complexes may contain different metal-complexing agents.

Using interaction of sulfenylchloride chromium acetylacetonate molecules with unsubstituted chromium acetylacetonate (Fig. 1) were synthesized metallodendrimers in first and second generations. Chromium is located in dendritic branch points of the molecule.

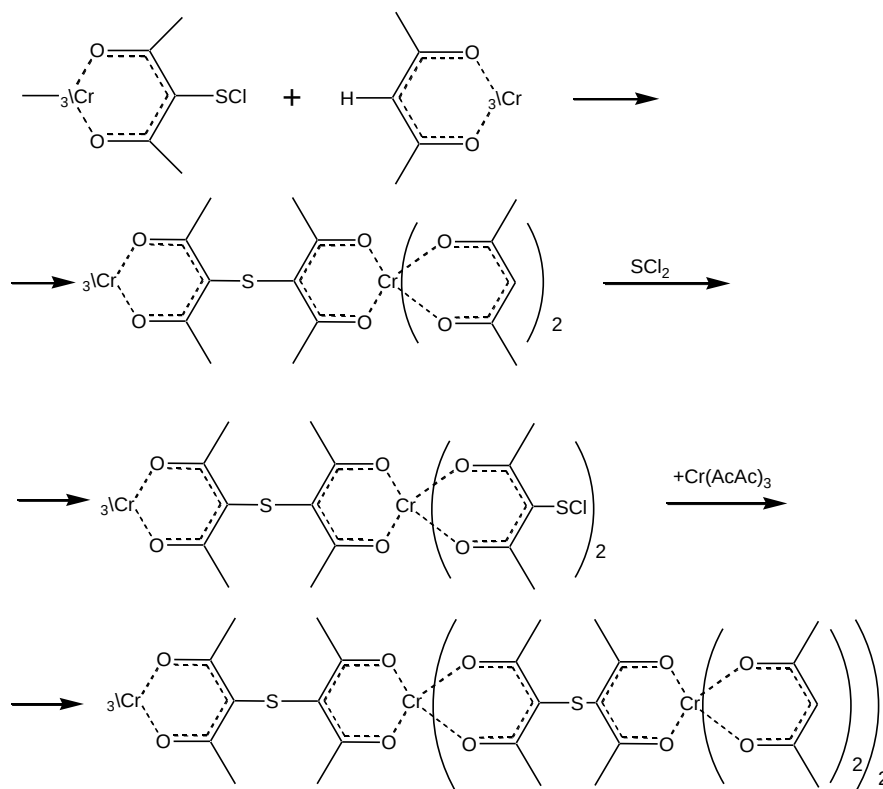


Fig. 1. The formation of polynuclear complexes in first and second generations

The resulting compounds are soluble in chloroform, benzene, ethyl ether. According to the XRA products are amorphous, radiographs contain two reflections that correspond to the "inter-chain" and "intrachain" reflection [2]. In IR spectra of acetylacetonate polynuclear complexes there are two bands in $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ (carbonyl region related), which are typical for unsubstituted acetylacetonates. Researches have shown that some of the resulting dendrimers are forming stable solvates with chloroform molecules.

This work was supported by the Far Eastern Federal University, project 14-08-3/6-31_u

Список литературы

1. Dendrimers of Nanometer Size Based on Metal Complexes: Luminescent and Redox-Active Polynuclear Metal Complexes Containing up to Twenty-Two Metal Centers / Sebastiano Campagna, Gianfranco Denti, Scolastica Serroni, Alberto Juris, Margherita Venturi, Vittorio Ricevuto, and Vincenzo Balzani // Chem. Eur. 1995. Vol. 11, No. 4. P. 211–221.
2. Miller R.L. Regularities in x-ray scattering patterns from amorphous polymers / R.L. Miller, R. F. Boyer. // J. Polymer. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. Vol. 22., No 12. P. 2043–2050.

УДК 535.215

АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРА, СОДЕРЖАЩЕГО КИСЛОРОД, МЕТОДОМ ЭСХА

Тимофеева Людмила Петровна, старший преподаватель кафедры химии, Сибирский государственный медицинский университет, фармацевтический факультет, 634050, Россия, г. Томск, Московский тракт, 2, E-mail: ogntan@yandex.ru

Олишевец Людмила Ивановна, доцент кафедры химии, Сибирский государственный медицинский университет, фармацевтический факультет, 634050, Россия, г. Томск, Московский тракт, 2, E-mail: ogntan@yandex.ru

Огнева Татьяна Павловна, ведущий инженер кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: ogntan@yandex.ru

Актуальность работы обусловлена поиском высокоэффективных катализаторов парциального окисления олифинов и спиртов. Изучение этих реакций с помощью классических методов исследования, таких как ИК-, УФ-, ЭПР-, ЯМР-спектроскопии, для металлов ограничено их малой чувствительностью и не привело к однозначным выводам относительно их механизмов

Цель работы: заключалась в получении и изучении различных адсорбционных состояний кислорода на серебре в зависимости от условий адсорбции (температуры, давления, наличие примесей), выяснение природы связи кислород – серебро и взаимосвязи адсорбционных состояний друг с другом, а также выяснение возможности существования активных и неактивных промежуточных форм кислорода на серебре.

Методы исследования: РФЭС (ESCA)

Результаты: в работе проведено систематическое исследование характера поверхностного взаимодействия кислорода с серебром.

Выводы: обнаружена многосвязанность форм кислорода на серебре. Наибольшей устойчивостью (следовательно, наименьшей реакционной способностью) обладает кислород с максимальной координацией.

Ключевые слова: адсорбция, кислород, серебро, РФЭС, ESCA.

ANALYSIS THE SURFACE OF SILVER CONTAINING OXYGEN BY ESCA

Ludmila P. Timofeeva, Senior Lecturer of Department of Chemistry, Siberian State Medical University, Pharmaceutical faculty, 2, Moscow tract, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: ogntan@yandex.ru

Ludmila I. Olishvec, Associate Professor of Department of Chemistry, Siberian State Medical University, Pharmaceutical faculty, 2, Moscow tract, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: ogntan@yandex.ru

Tatyana P. Ogneva, Leading engineer of Department of Physical and Colloid Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: ogntan@yandex.ru

Relevance of the work: The relevance of the work caused by the search for efficient catalysts for partial oxidation of Alifanov and alcohols. The study of these reactions using classical methods, such as IR, UV, ESR, NMR spectroscopy for metals is limited by their low sensitivity and has not led to unequivocal conclusions about their mechanisms.

The main aim of the study: was to obtain and study the different adsorption States of oxygen on silver depending on the adsorption conditions (temperature, pressure, the presence of impurities), clarifying the nature of the oxygen - silver and relationships adsorption States with each other, as well as clarifying the possible existence of active and inactive intermediate forms of oxygen on silver.

The methods used in the study: ESCA.

The results: in this work a systematic study of the nature of the surface interaction of oxygen with silver.

Key words: adsorption, oxygen, silver, XPS, ESCA.

Вопрос о взаимодействии молекулярного кислорода, с серебром чрезвычайно важен с точки зрения проблемы селективности серебряных катализаторов. Для выяснения роли кислородных частиц в окислительном катализе на металлах необходимо знать: в каком состоянии – в виде атомов или молекул, с какой энергией связи и какой степенью координации адсорбированный кислород является наиболее реакционноспособным.

В данной работе рассмотрено применение современного метода исследования поверхности твердого тела – (РФЭС /ЭСХА) к изучению электронного строения и химической связи металл-кислородных структур, образующихся при взаимодействии триплетного кислорода с серебром в условиях сверхвысокого вакуума. Взаимодействие квантов света с адсорбционными комплексами кислород-серебро может рассматриваться как модельная система для обсуждения элементарных процессов в фотохимических реакциях. Взаимодействие квантов света с адсорбционными комплексами кислород-серебро может рассматриваться как модельная система для обсуждения элементарных процессов в фотохимических реакциях. Эксперименты были выполнены на сверхвысоковакуумном рентгенофотоэлектронном спектрометре «ESCA-3» английской фирмы «VG». Давление остаточных газов в камере анализатора фотоэлектронов составляло не более 110^{-8} и в камере подготовки – не более $1 \cdot 10^{-7}$ Па.

Для получения фотоэлектронов использовалось излучение с энергией квантов, равной 1253,6 эВ. Запись спектров производилась в режиме замедляющего потенциала с постоянным разрешением анализатора для всех регистрируемых линий. Образец представлял собой серебряную поликристаллическую фольгу чистотой 99,9999. Очистку поверхности и приповерхностных слоев проводили с помощью аргоновой бомбардировки, контроль чистоты поверхности осуществлялся методом РФЭС. В работе проведено систематическое исследование характера поверхностного взаимодействия триплетного кислорода с атомарно-чистой поверхностью серебра. Методом РФЭС обнаружен перенос заряда от донорной молекулы /кислород/ к акцепторной /серебро/. В зависимости от условий адсорбции обнаружено несколько металл-кислородных структур, различающихся энергией связи фотоэлектронов уровня O1S: 528,6; 530,0; 531,0 эВ. Повышение температуры приводит к заметной трансформации состояний кислорода, проявляющихся в сужении линий O1S и небольшого сдвига в сторону больших энергий связи, что обусловлено образованием поверхностных координационных соединений кислород-серебро по схеме $\text{Ag}_1 \text{ пов} - \text{O адс}$ $\text{Ag}_2 \text{ пов} - \text{O адс}$... $\text{Ag}_5 \text{ пов} - \text{O адс}$. Расчёты показывают, что более выгодным является состояние кислорода в 4-координированной форме – $\text{Ag}_4 \text{ пов} - \text{O адс}$. Общее количество видимого в РФЭС-спектрах кислорода уменьшается. Изменение полуширины линий O1S коррелирует с уменьшением интегральных интенсивностей. При нагревании происходит внедрение кислорода в верхние слои металла, что ведет к увеличению степени координации. Таким образом, многосвязанность форм адсорбции кислорода на серебре находит экспериментальное подтверждение результатами данной работы. Наибольшей устойчивостью (и, следовательно, наименьшей реакционной способностью) обладает кислород, расположенный в местах с максимальной координацией адсорбционного центра.

УДК 546.05; 547.1–32.78; 546.56/73/881/772

МОНО- И БИЛИГАНДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ d-ЭЛЕМЕНТОВ С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Тимофеев Константин Леонидович, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: kosttimoff@mail.ru

Ахмедов Рустам Латифович, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: rusyahmedov@inbox.ru

Томилова Евгения Викторовна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: eminencegrismstrp@gmail.com

Пастущак Екатерина Александровна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: katri081995f@mail.ru

Скорик Нина Алексеевна, канд. хим. наук, профессор кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: Skorikninaa@mail.ru

Актуальность исследования обусловлена тем, что смешанолигандные комплексы (СЛК) на основе d-элементов (Fe, Co, Cu и др.) и биологически активных лигандов, таких как алифатические и ароматические кислоты, пятичленные органические циклы участвуют во многих биохимических процессах и могут быть использованы в биологии и медицине. Целью настоящей работы является синтез, исследование свойств твердых моно- и билигандных солей, изучение закономерностей комплексообразования в растворах изучаемых систем (установление состава моно- и билигандных комплексов, их устойчивости). В качестве комплексообразователей взяты ионы Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ (M^{n+}), в качестве лигандов – винная $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ (H_2Tar), никотиновая $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (HNic), салициловая $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ (H_2Sal) кислоты, имидазол $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ (Im) и 2-метилимидазол $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ (MeIm). Использованы методы pH-потенциометрии, спектро- и фотометрии, ИК-спектроскопии, термогравиметрии, трилонометрии, гравиметрии, элементный анализ. На основе монолигандных солей кобальта(II), меди(II) и серебра впервые получены билигандные соли состава $\text{MIm}(\text{MeIm})_x\text{L}_{(1-2)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}^{m-} - \text{Sal}^{(1-2)-}$, Nic^- ; $x - (1-3)$; $n - (0-3)$), состав которых подтвержден различными методами и исследованиями в растворах. Образование СЛК обусловлено сродством d-катионов к донорным атомам азота и кислорода выбранных нами лигандов. Показано, что винная кислота при образовании солей с Cu^{2+} и Fe^{3+} ведет себя как двух- и трехосновная соответственно.

Ключевые слова: d-элементы, биологически активные лиганды, смешанолигандные комплексы, основность оксикислот, сродство к донорным атомам.

MONO- AND BILIGANDCOMPOUNDS OF SOME d-ELEMENTS WITH BIOLOGICALLY ACTIVE LIGANDS

Konstantin L. Timofeev, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: kosttimoff@mail.ru

Rustam L. Akhmedov, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: rusyahmedov@inbox.ru

Evgenia V. Tomilova, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: eminencegrismstrp@gmail.com

Evgenia V. Tomilova, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: katri081995f@mail.ru

Nina A. Skorik, Ph.D., Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: skorikninaa@mail.ru

Relevance of the given research is caused by that the mixed-ligand complexes (MLC) on the basis of d-elements (Fe, Co, Cu, etc.) and biologically active ligands, such as aliphatic and aromatic acids, five-membered organic cycles participate in many biochemical processes and can be used in biology and medicine. The purpose of the real work is synthesis, research of properties of solid mono – and the biligand salts, studying regularities of a complex formation in

solutions of the studied systems (establishment of structure mono – and the biligand complexes, their stability). For formation of complexes were taken such ions as Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ (Mn^+), for a ligand – tartaric $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ (H_2Tar), nicotine $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (HNic), salicylic $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ (H_2Sal) acid, imidazole $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ (Im) and 2-methylimidazole $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ (MeIm). Such research methods were used as pH-potentiometry, spectroscopy and photometry, infrared spectroscopy, thermogravimetry, trilonometry, gravimetry, elemental analysis. Based on monoligandsalts of cobalt (II), copper (II) and silver first were obtained biligandcompound $\text{MIm}(\text{MeIm})_x\text{L}_{(1-2)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}^{m-} - \text{Sal}^{(1-2)-}$, Nic^- ; $x - (1-3)$; $n - (0-3)$), the composition of these compounds was confirmed by various methods and research solutions. Education MLCis caused affinity d-cations to the donor atoms of nitrogen and oxygen ligands, which were selected by us. It is shown that the tartaric acid with Cu^{2+} and Fe^{3+} behaves as di- and tribasic salt.

Key words: d-elements, biologically active ligands, mixed-ligand complexes, the basicity of oxyacids, affinity with donor atoms.

Большинство процессов, протекающих в биологических системах, включают в себя взаимодействие ионов металла с несколькими лигандами, поэтому особый интерес для теоретической координационной химии, практической химии, биологии и медицины представляет получение и изучение свойств смешанолигандных комплексов (СЛК) «металлов жизни» (Fe , Zn , Cu , Mn , Mo и Co) с биологически активными лигандами. Целью работы явилось получение СЛК ионов некоторых d-металлов (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{1+}) в виде солей и комплексов в растворе с лигандами, содержащими донорные атомы азота и кислорода – никотиновой, салициловой кислотами, имидазолом или 2-метилимидазолом; получение соединений Fe^{3+} и Cu^{2+} с винной кислотой. Синтезированные билигандные соединения представляют интерес с точки зрения дальнейших испытаний их на противовирусную и антимикробную активность. Винная кислота $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (H_2Tar) – слабая двухосновная оксикислота, молекулы которой имеют 4 функциональные группы (две карбоксильные и две гидроксильные). В зависимости от pH и заряда комплексообразователя, винная кислота ведет себя как двух- или трехосновная [1]. Джейм и Фербург обнаружили, что комплекс железа с тартратом натрия, растворенный в растворе гидроокиси натрия, обладает способностью растворять значительное количество целлюлозы [2]. Анион никотиновой кислоты связывается с ионом металла через карбоксильную группу [3]. В литературе имеются данные об образовании СЛК меди(II) с салициловой кислотой и 4-метилимидазолом [4]. Имидазол $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ – пятичленный гетероцикл с двумя гетероатомами азота. По данным диаграммы распределения частиц имидазола в зависимости от pH следует, что в интервале pH 7–9, в котором проведен синтез солей, имидазол находится в виде нейтральной молекулы HIm .

Соли железа(III) и меди(II) с винной кислотой получены при молярных соотношениях компонентов $\text{M}^{n+} : \text{H}_2\text{Tar} = 1 : 1$; $1 : 1,5$; $1 : 2$; $1 : 3$ при pH 2,7–3,5 и 4,8–5,1 соответственно (табл.). Полученная соль $\text{Na}_6\text{FeTar}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по составу отличается от данных [1]. На основе синтезированных никотинатов кобальта(II) и меди(II), салицилатов меди(II) и серебра получены билигандные соли состава $\text{MIm}(\text{MeIm})_x\text{L}_{(1-2)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}^{m-} - \text{Sal}^{(1-2)-}$, Nic^- ; $x - (1-3)$; $n - (0-3)$) при pH 7–9 водного раствора и молярных соотношениях $\text{M}^{n+} : \text{Im}(\text{MeIm}) = 1 : (1-4)$ (табл.).

Моно- и билигандные соли анализировали термическим (900 °C) и термогравиметрическими методами на содержание воды, лиганда и оксида, аналогично проведен анализ тартратов железа(III) и меди(II). ИК-спектры солей сравнивали со спектрами лигандов. Данные анализов подтверждают образование смешанолигандных соединений. Фото- и спектрофотометрически в водном растворе при pH 6,5–7,3 для Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} установлены составы монолигандных комплексов $[\text{MIm}_2]^+$, $[\text{MNic}]$, $[\text{MSal}]$, $[\text{FeTar}]^+$, а также состав и устойчивость билигандных имидазолникотинатных и имидазолсалицилатных комплексов $[\text{MIm}_x\text{Nic}]$, $[\text{MIm}_x\text{Sal}]$; получены электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов, содержащие комплексообразователь и лиганды.

ЭСП систем, содержащие акваион комплексообразователя, моно- и билигандные комплексы, имеют гипсохромный сдвиг и увеличение оптической плотности в указанном ряду, что указывает на образование СЛК.

Данные термического анализа синтезированных солей

Соединение, условия синтеза	M _x O _y (Ag), %		Соединение, условия синтеза	M _x O _y (Ag), %	
CoNiC ₂ · 4H ₂ O (H ₂ O, pH 4,6)	21,0	21,39	CuMetIm ₂ Sal · 2H ₂ O (H ₂ O, pH 8,6)	19,9	19,90
CoImNiC ₂ · 2H ₂ O (H ₂ O, pH 7,8)	22,0	19,71	CuNiC ₂ (H ₂ O, pH 4,7)	25,6	25,84
CoMeImNiC ₂ · 3H ₂ O (H ₂ O, pH 8,5)	19,1	18,28	CuIm ₃ NiC ₂ · 2H ₂ O (pH 7,4; эфир)	13,9	14,52
AgHSal (H ₂ O, pH 3,8)	44,0	44,03	CuTar · 2H ₂ O (pH 5, H ₂ O)	33,3	32,12
AgIm ₂ HSal (H ₂ O, pH 8,2)	31,0	28,32	Na ₆ FeTar ₃ · 6H ₂ O (pH 3,3–3,7; 1:1, 1:2, 1:3; H ₂ O, этанол)	36,5	35,41
CuSal · H ₂ O (H ₂ O, pH 4,3)	35,9	36,54	FeTar · 2H ₂ O (pH 2,7–3,2; 1:1, 1:2, 1:3; H ₂ O этанол)	31,2	32,30
CuIm ₃ Sal (H ₂ O, pH 9,1)	19,7	19,70			

Выводы

В интервале pH 6,5–8,7 водного раствора из исходных никотинатов кобальта(II), меди(II); салицилатов меди(II), серебра(I); имидазола и 2-метилимидазола получены билигандные соли общего состава MIm(MeIm)_xL₁₋₂ · nH₂O, образование которых подтверждено химическим, элементным, термическим, термогравиметрическим, ИК-спектроскопическим методами и ЭСП.

При изменении pH и соотношения компонентов найдены оптимальные условия синтеза виннокислых солей меди(II) и железа(III).

Образование СЛК ионов металлов с анионами органических кислот и азолами обусловлено сродством d-катионов к донорным атомам азота и кислорода лигандов. Ион Cu²⁺ при образовании солей вытесняет протоны из двух карбоксильных групп винной кислоты, а Fe³⁺ – дополнительно из одной гидроксильной группы.

Список литературы

1. Пятницкий И. В. Комплексные соединения металлов с оксикислотами // Успехи химии. 1963. Т. 32, No 1. С. 93–119.
2. Байклза Н. Целлюлоза и ее производные. М.: Мир, 1974. 494 с.
3. Добаркина В.А., Скорик Н. А. Изучение никотинатов переходных металлов и смешанолигандных комплексов на их основе // Полифункциональные химические материалы и технологии: Сборник материалов региональной научно-практической конференции. Томск, 2000. С. 23–25.
4. Turek A., Olozak-Kobza M. Preparation and thermal decomposition of copper(II) complexes with 4-methylimidazole // Journal of thermal analysis. 1998. Vol. 54. P. 133–137.

References

1. Pyatnitskii I.V. Kompleksnye soedineniya metallov s oksikislotalami // Uspechi chimii. 1963. Vol. 32, № 1. S. 93–119.
2. Bayklza N. Celluloza i ee proizvodnie. M.: Mir, 1974. 494 p.
3. Dobarkina, VA, Skorik, NA Izuchenie nicotinatov perehodnich metallov I smeshannoligandnich kompleksov na ich osnove // Polifunkcionalnie himicheskie materialy I tehnologii: Sbornik materialov regionalnoy nauchno-prakticheskoy konferencii. Tomsk, 2000. P. 23–25.
3. Turek A., Olozak-Kobza M. Preparation and thermal decomposition of copper(II) complexes with 4-methylimidazole // Journal of thermal analysis. 1998. Vol. 54. P. 133–137.

УДК 678.07.074

ГЕЛЕОБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАПОЛНЕННЫЕ КОМПОЗИЦИИ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Труфакина Людмила Михайловна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт химии нефти СО РАН, 634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, E-mail: lmt@ipc.tsc.ru

Березина Елена Михайловна, канд. хим. наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: emberz@yandex.ru

Кучевская Александра Сергеевна, канд. хим. наук, старший преподаватель кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: alexaveles@yandex.ru

Актуальность работы. Изделия, полученные из полимерных композиционных материалов, содержащие твердые дисперсные наполнители занимают значительное место в промышленной переработке полимеров. Введение наполнителей в полимеры предполагает изменение реологических, механических и других свойств композиций. Максимальный эффект достигается при хорошей адгезии полимера к наполнителю. Большой интерес представляют работы по изучению свойств полимерных композитов (ПК) с добавками частиц наноразмерного уровня для создания полимерных материалов, обладающих рядом специфических свойств. В силу малых линейных размеров наночастицы обладают большой удельной поверхностью, высокой емкостью двойного электрического слоя, химической, биологической активностью и другими полезными характеристиками.

Целью работы является изучение влияния наполнителей различного типа на процесс гелеобразования и структурно-механические и реологические свойства полимерных композиций на основе поливинилового спирта (ПВС) и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), а также изучение антибактериальных свойств полимерных композиций, наполненных золями наночастиц серебра.

Методы исследования: капиллярная вискозиметрия, ротационная вискозиметрия.

Результаты. Исследовано влияние волокнистых и жестких наполнителей на реологические и поверхностные свойства полимерных композиций на основе ПВС и КМЦ. Получены полимерные комплексы с добавкой тетрабората натрия (ТБН), а также композиции с наполнителями различного типа. Проведена сравнительная оценка свойств исследованных ПК. Полимерные композиции с наполнителями обладают большей динамической вязкостью, модулем упругости и меньшей прочностью адгезии по сравнению с ненаполненными композициями. Введение ТБН и наночастиц серебра ускоряет формирование поверхности полимерных композитов с меньшей прочностью адгезии.

Ключевые слова: композиты, вязкость, реология, наполнитель, комплексообразование.

GEL POLYMER FILLED COMPOSITIONS WITH REGULATED STRUCTURAL-MECHANICAL PROPERTIES

Lyudmila M. Trufakina, Ph.D., Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry SD RAS, 4, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634021, Russia, E-mail: lmt@ipc.tsc.ru

Elena M. Berezina, Ph.D., Associate Professor of Department of High-Molecular Compounds and Petroleum Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: emberz@yandex.ru

Alexandra S. Kuchevskaya, Ph.D., Assistant Professor of Department of High-Molecular Compounds and Petroleum Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: alexaveles@yandex.ru

Relevance of the work: products containing solid disperse fillers, made of the polymer composite materials take an important place in the industrial processing of polymers. The addition of fillers to polymers suggests changes in the mechanical, rheological and other properties of the compositions. The maximum effect is achieved at the good adhesion of the polymer to filler. Studies of properties of the polymer composites (PCs) with the additives of nanoscale particles to create polymer materials with a number of specific properties are of great interest. Nanoparticles because of the small linear dimensions have a large surface area, high capacity of the double electric layer, chemical, biological activity and other useful features.

The aim of the work includes the study of influence of different fillers on the gelation process and structural-mechanical and rheological properties of polymer compositions based on polyvinyl alcohol (PVA) and sodium-carboxymethyl cellulose (CMC); the study of antibacterial properties of polymer compositions filled with sols of silver nanoparticles.

The methods used in the study: capillary viscometry, rotational viscometry methods.

The results: The influence of fibrous and solid granulated fillers on the rheological and surface properties of the polymer compositions on the basis of PVA and CMC is demonstrated. The polymer complexes with sodium tetraborate (STB) additions and filled compositions are obtained and comparative assessment of the properties of studied PCs has been made. Polymer compositions with different types of fillers increase the dynamic viscosity, elasticity modulus and decrease the adhesive strength of all compositions based well on CMC and PVA. The STB and silver nanoparticles introduction promotes the formation of the PCs surface with the lesser adhesive strength.

Key words: composites, viscosity, rheology, filler, complex formation.

To improve the structural-mechanical properties of polymer compositions various materials can be used as fillers. It is known that the inorganic compounds are used to increase the viscosity and the formation of insoluble PVA complexes [1, 2]. The following substances were used as fillers in this work: polyethylene terephthalate (PETF), polypropylene (PP) – the fibers are 0,05...0.1 mm in diameter and 100 mm in length are used as reinforcing fillers [3], filler content was equal to 10 wt. % in all of mixtures, the main advantages of these fibers are their strength and rigidity); quartz sand (QS) – mean particle diameter is 0.1 mm; sols of silver nanoparticles possessing antimicrobial activity (sols were prepared according to [4]).

We used STB as a crosslinking agent for improving the structural-mechanical properties of PCs. Rheological studies of PVA–CMC–STB polymer compositions were carried out in 5 days at 20–60 °C and 4–8 wt. % concentrations. Analysis of the obtained dependencies shows that the elasticity modulus and dynamic viscosity increase in time for all samples (by 1,5–2 and 2–2,5 times accordingly). Decreasing temperature promotes the formation of polymer compositions with higher values of such characteristics. The adhesive strength of PVA–CMC–STB polymer compositions decreases in all time and on cooling to 20 °C. Maximum values of adhesion strength are achieved in 24 hours after composition preparation. Then they are decreased. This indicates a filler influence on the amount of hydrogen bonds and acceleration their formation process.

Besides the structural-mechanical properties the filler type is important for using of polymer compositions as gel pistons in pipeline transport. We used mineral fillers (QS), fiber materials (PP, PETF) and studied the structural-mechanical properties depending on the concentration, temperature and time of gel formation (table). The PP composition shows not very good results of three studied filled compositions. Polypropylene is a nonpolar polymer and thus it is not active in hydrogen bonding.

Initial data of dynamic viscosity, Young's modulus and adhesion strength for PCs

PC	Dynamic viscosity η , kPa·s, 20 °C		Young's modulus G, kPa, 20 °C		Adhesion strength W, kN/m ² , 20 °C	
	initial data	in 5 days	initial data	in 5 days	initial data	in 5 days
CMC–PVA	0,08	0,15	0,08	0,10	110,0	106,0
CMC–PVA–STB	0,95	1,30	0,12	0,30	59,9	56,0
CMC–PVA–STB–PP	0,90	4,20	0,09	0,38	75,0	90,0
CMC–PVA–STB–PETF	1,64	8,0	0,12	0,40	55,0	50,0
CMC–PVA–STB–QS	1,98	10,0	0,24	0,80	48,0	37,0
CMC–PVA–STB–silver sol	1,73	2,40	0,86	0,90	44,10	42,0

Silver nanoparticles are the original deposited form of silver ions which are constantly generated and eliminated from the surface in the process of binding to biological substrates. At the same time high concentrations of ions which are harmful for microbes occurs near the particle surface. Polymer gel compositions with silver nanoparticles can be used as bactericide gels in medical practice.

The dependences of dynamic viscosity and adhesive strength of PVA–CMC–STB composites with or without silver sol fillers on the time of structuring are shown in fig. 1. From the data it is shown that the dynamic viscosity changing occurs. Viscosity increased for both PCs, most of all for PC with silver sol (from 1,73 to 9,25 kPa·s). Then there is a slight increase of measured values. Elasticity modulus increases most of all for PC with silver sol (from 0,86 to 4,97 kPa). Adhesive strength measurements showed that there is a large number of contacts between the polymers and the metal plate on the initial step of the process, adhesive strength increases. But as the hydrogen bonds are formed and the increase of the dynamic viscosity and the elasticity modulus and the decrease of adhesive strength takes place, the supramolecular structure formation begins. This occurs on the surface more rapidly than in the polymer body. Apparently this is due to the additional intermolecular chelate formation and reaching of the silver nanoparticles the polymer complex surface. The STB and nanoparticles introduction promotes the formation of the composites surface with the lesser adhesive strength. As a result of interaction of the silver sol with PVA–CMC–STB complex there is a mutual intensification of complexing properties of the components and increasing of the structural–mechanical properties of viscoelastic gel composition (table).

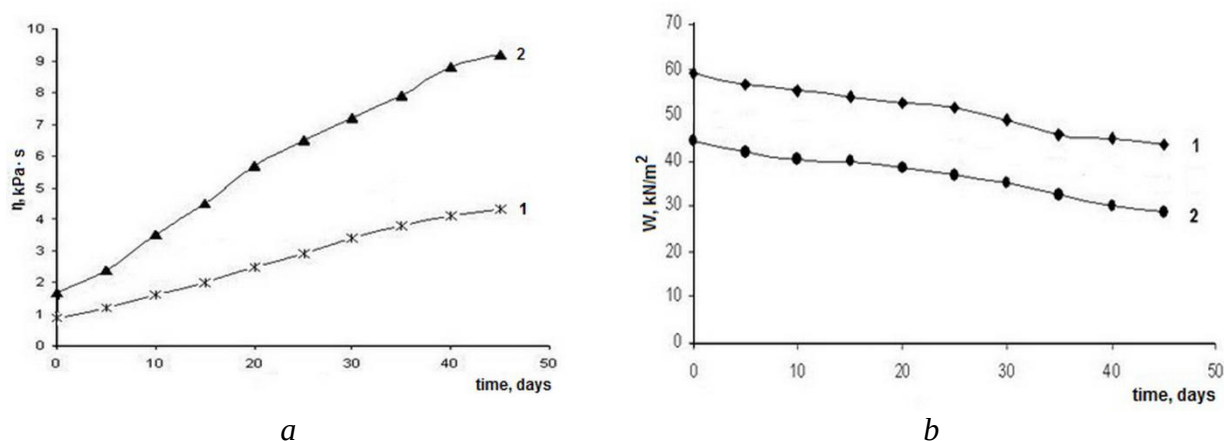


Fig. 1. Dynamic viscosity (a) and adhesive strength (b) vs. time of structure formation of PVA–CMC–STB polymer composites without fillers (1) and with silver sol (2)

Thus, it has been found that fillers of different nature improve the structural-mechanical properties of PCs based on PVA and CMC. Character of dependences depends on the filler type. Polar polymer fillers and QS are more effective. Silver sols have a strong structuring effect. The viscoelastic gel polymer compositions with different content of the silver sol have been studied. The high antibacterial activity and purification efficiency from deposits are shown.

References

1. Ushakov S. N. Polyvinyl alcohol and its derivatives / S. N. Ushakov. M.-L. AS SSSR, 1960. 553 s.
2. Nikolaev A. F. Water soluble polymers / A. F. Nikolaev, G. I. Ohrimenko. L. Khimiya, 1979. 144 s.
3. Trufakina L. M. Influence of Fibrous and Solid Fillers on the Rheological and Surface Properties of Polymer Compositions / L. M. Trufakina // Polym. Sci., Ser. D. 2008. Vol. 1, Is. 1. P. 28–31.
4. Korshunov A. V. Vliyanie Dispersnogo Sostava Zoley Serebra i Zolota na ih Elektrokhimicheskuyu Aktivnost / A. V. Korshunov, D. O. Perevezentseva, T. V. Konovchuk, E. V. Mironetc // TPU Bulletin. 2010. Vol. 317, N 3. P. 6–13.

УДК 541.1; 541.6; 544.7

ЭКОНОМИКА УПРОЧНЯЮЩЕГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ДЕЗАГЛОМЕРИРОВАННЫМИ НАНОАЛМАЗАМИ

Трухина Мария Васильевна, аспирант кафедры химии и технологии кристаллов, Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, 123480, Россия, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20, E-mail: truheni-y-mv@yandex.ru

Мокочунина (Гнатыук) Татьяна Владимировна, аспирант кафедры физической и коллоидной химии, Российский государственный университет нефти и газа имени И.М.Губкина, 119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 65, E-mail: mokochuninatv@gmail.com

Провоторов Михаил Викторович, канд. хим. наук, доцент кафедры химии и технологии кристаллов, Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, 123480, Россия, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20, E-mail: provotorov_mv@mail.ru

Винокуров Владимир Арнольдович, д-р хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, Российский государственный университет нефти и газа имени И.М.Губкина, 119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 65, E-mail: vinok_ac@mail.ru

Показана экономическая эффективность наномодифицирования неагломерированными модификаторами на примере использования нанопродуктов линии ArmCap для упрочнения таких материалов, как нефтяное масло И-20А, дорожный битум марки БНД 60/90, акриловые лаки марок «Mobihel Helios 2K MS 2:1» и «Standox 2K VOC – Premium Klarlack», а также резиновая смесь Elastosil R401/60. При этом относительная добавочная цена наномодифицирования составляла величину в диапазоне от 0,06 до 1,52 %.

Ключевые слова: себестоимость, цена, нанокпозиционные материалы, наномодификатор, упрочняющее наномодифицирование, наноалмазы

ECONOMY OF HARDENING MODIFICATION BY NON- AGGLOMERATED NANODIAMONDS

Maria V. Trukhina, postgraduate student, Department of Chemistry and Technology of crystals, D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 20, Geroev Panfilovcev Street, Moscow, 123480, Russia, E-mail: truheni-y-mv@yandex.ru

Tatiana V. Mokochunina (Gnatyuk), postgraduate student, Department of Physical and Colloid Chemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 65, Lelinskii Avenue, Moscow, 119991, Russia, E-mail: mokochuninatv@gmail.com

Michail V. Provotorov, Ph.D., Associate Professor of Department of Chemistry and Technology of crystals, D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 20, Geroev Panfilovcev Street, Moscow, 123480, Russia, E-mail: provotorov_mv@mail.ru

Vladimir A. Vinokurov, D.Sc., Professor of Department of Physical and Colloid Chemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 65, Lelinskii avenue, Moscow, 119991, Russia, E-mail: vinok_ac@mail.ru

The relevance and the main aim of the study is to consider the possibility of decreasing the specific added cost price of nanomodified material from several tens of percent to a few percent relatively to its original cost in case of deep disaggregation of nanoparticles in the reinforcing matrix. This theoretical conclusion is proved by using almost disagglomerated nanoproducs ArmCap for reinforcing modification of such materials as petroleum oil I–20A, bitumen BND 60/90, acrylic lacquers Mobihel Helios 2K MS 2:1 and Standox 2K VOC – Premium Klarlack, and rubber compound Elastosil R401/60. These practical examples show that added cost price of nanomodification could be decreased till 0,06–1,52 %.

Key words: production cost, price, nanocomposite materials, nanomodifier, hardening nanomodification, nanodiamonds

Модифицирование материалов ультрадисперсными частицами (наномодифицирование) с целью улучшения их физико-механических свойств представляет собой актуальную задачу современного материаловедения. Сущность этого явления заключается в

усовершенствовании структуры исходного материала под действием избыточной поверхностной энергии наночастиц (НЧ), которые здесь выступают в роли структурообразующих центров [1, 2]. В результате вокруг этих частиц возникают упорядоченные адсорбционные слои модифицированного материала с повышенными физико-механическими показателями. Такой процесс характеризуется определенной счетной концентрацией наночастиц, которая соответствует состоянию полного перекрытия структурированных областей матрицы и максимальному эффекту ее упрочнения.

Здесь следует отметить, что одним из наиболее важных факторов при внедрении новых разработок в реальные промышленные условия является их экономическая целесообразность. В случае наномодифицирования материалов наиболее чувствительный вклад в себестоимость получаемого продукта вносит цена наночастиц и, соответственно, их оптимальная концентрация.

Так, например, для упрочняющего модифицирования неагломерированными наноалмазами (НА) размером порядка 1 нм (считая размер структурированной области материала порядка 300–500 нм) оптимальная концентрация модифицирования (ОКМ) составляет порядка 1 ppm (0,0001 %). При агломерации этих частиц до размера 10 нм, концентрация будет составлять порядка 10 ppm (0,001 %); при агломерации частиц до размеров порядка 100 нм, такая концентрация уже будет находиться в области 0,01 масс. долей (1 %). Частицы микронного размера дают еще большее значение ОКМ, достигающей несколько десятков %, как, например, при наполнении резин техническим углеродом (сажей). Столь сильная зависимость ОКМ от уровня агломерации НЧ кардинально определяет экономическую эффективность применения такого рода ультрадисперсных продуктов. Уменьшение размеров агломератов вплоть до отдельных составляющих их частиц является технологически сложно осуществляемой задачей.

В работах [1, 3] предложен новый подход – использование для введения в модифицируемый материал неагломерированных нанопродуктов в специальных органических растворителях. К таким новым видам наномодификаторов относятся продукты линии ArmCap [1]. Они позволяют снизить ОКМ до уровня единиц и долей ppm.

Оценка относительной добавочной цены модифицирования некоторых материалов наночастицами продуктов линии ArmCap

Модифицируемый материал	Цена материала за 1 кг, руб.	Цена наночастиц за 1 кг, руб.	Концентрация наномодифицирования, %	Относительная добавочная цена наномодиф-я, %
Масло нефтяное И-20 А	71,0	3700000	0,000025	1,30
Битум дорожный БНД 60/90	17,0	3700000	0,000001	0,22
Защитный лак «Mobihel Helios 2K MS 2:1»	1704,0	3700000	0,000100	0,22
Защитный лак «Standox 2K VOC – Premium Klarlack»	5754,0	3700000	0,000100	0,06
Резиновая смесь Elastosil R401/60	305,0	3700000	0,000125	1,52

Примем, что для упрочняющего наномодифицирования продукта, реализуемого на рынке по цене 1000 рублей, использовали детонационные НА. Будем считать, что средняя цена НА в данном случае составляет 250 рублей за 1 грамм. Детонационные НА поставляют в воздушно-сухом виде. Такая форма всегда сопровождается агломерацией наночастиц. Для полной дезагрегации частиц необходима большая концентрация энергии. Поэтому в промышленных процессах осуществляют только частичную дезагрегацию. Это позволяет снизить оптимальное содержание модифицирующего компонента в среднем до 0,1 – 1 % мас. [4,5]. Тогда величина добавочной цены в данном случае будет составлять 250–2500 рублей

на килограмм исходного материала. При этом относительная добавочная цена (отнесенная к цене материала до его модифицирования) составляет 25–250 %. При использовании для такого модифицирования неагломерированных нанопродуктов, например, дисперсий линии ArmCap, для которых цена НА составляет 3700 рублей за 1 грамм, ОКМ будет составлять величину порядка 0,0001 %. Относительная добавочная цена будет находиться на уровне 0,37 %, что на два-три порядка ниже относительной добавочной цены детонационных НА.

Практические примеры. Эффект модифицирования неагломерированными дисперсиями углеродных наночастиц (преимущественно НА) продуктов линии ArmCap исследован на различных материалах [1, 3]. Данные, приведенные в табл., показывают, что относительная добавочная цена наномодифицирования при использовании такого рода продуктов составляет от 0,06 до 1,52 %, т.е. лежит в области 1%.

Выводы. Теоретический анализ показывает, что введение неагломерированных наночастиц позволяет преодолеть препятствие экономической целесообразности наномодифицирования и довести добавочную себестоимость до единиц и долей % по отношению к стоимости исходного материала. Практические примеры использования дезагломерированных наномодификаторов линии ArmCap свидетельствуют о том, что относительная добавочная цена наномодифицирования может быть снижена до 0,06–1,52 %.

Список литературы

1. Трухина, М.В. Исследование характеристик наножидкости типа ArmCap-W и перспективы применения такого рода продуктов / М.В.Трухина, Т.В.Моколучина (Гнатюк), М.О.Кузьмин, М.В.Провоторов // Нанотехника. 2013. № 2. С. 48–58.
2. Горбунов, Ф. К. Композиционные материалы, полученные модифицированием каучукоподобных полимеров нанодисперсными механически активированными керамическими частицами: дисс. канд. техн. наук. Красноярск, 2014. 146 с.
3. Трухина, М.В. Закономерности упрочняющего наномодифицирования некоторых материалов / М.В.Трухина, Т.В.Моколучина (Гнатюк), М.В.Провоторов // Нанотехника. 2013. № 3 (35). С. 81–88.
4. Ананьева, Е.С. Технология и эффективность модифицирования углепластиков наночастицами детонационных алмазов / Е.С. Ананьева, Е.А. Новиковский, В.Б. Маркин // Нанотехника. 2012. № 2 (30). С. 66–72.
5. Возняковский, А.П. Структура, механические и трибологические свойства полиуретана, модифицированного наноалмазами / А.П. Возняковский, Б.М. Гинзбург, Д. Рашидов, Д.Г. Точильников, Ш.Туйчиев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. Т. 55, №10. С. 1790–1796.

References

1. Truhina, M.V. Issledovanie harakteristik nanozhidkosti tipa ArmCap-W i perspektivy primeneniya takogo roda produktov / M.V.Truhina, T.V.Mokochunina (Gnatyuk), M.O.Kuz'min, M.V.Provotorov // Nanotekhnika. 2013. No 2. S. 48–58.
2. Gorbunov, F. K. Kompozicionnye materialy, poluchennye modifitsirovaniem kauchukopodobnyh polimerov nanodispersnymi mehanicheski aktivirovannymi keramicheskimi chasticami: disc. kand. tehn. nauk. Krasnoyarsk, 2014. 146 s.
3. Truhina, M.V. Zakonomernosti uprochnyayuschego nanomodifitsirovaniya nekotorykh materialov / M.V.Truhina, T.V.Mokochunina (Gnatyuk), M.V.Provotorov // Nanotekhnika. 2013. No 3 (35). S. 81–88.
4. Anan'eva, E.S. Tehnologiya i 'effektivnost' modifitsirovaniya ugleplastikov nanochasticami detonacionnyh almazov / E.S. Anan'eva, E.A. Novikovskij, V.B. Markin // Nanotekhnika. 2012. No 2 (30). S. 66–72.
5. Voznyakovskij, A.P. Struktura, mehanicheskie i tribologicheskie svojstva poliuretana, modifitsirovannogo nanoalmazami / A.P. Voznyakovskij, B.M. Ginzburg, D. Rashidov, D.G. Tochil'nikov, Sh.Tujchiev // Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A. T. 55, No10. S. 1790–1796.

УДК 547.235+547.7

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 5-(ГЕТАРИЛМЕТИЛЕН)ГЕКСАГИДРОПИРИМИДИН-2,4,6-ТРИОНОВ

Тырков Алексей Георгиевич, д-р хим. наук, заведующий кафедрой неорганической и биоорганической химии, Астраханский государственный университет, химический факультет, 414000, Россия, Астрахань, пл. Шаумяна 1, E-mail: tyrkov@rambler.ru

Юртаева Екатерина Алексеевна, мл. науч. сотр., Научно-исследовательский институт по изучению лепры МЗ России, 414057, Россия, Астрахань, пер. Н. Островского 3, E-mail: yurtaeva88@gmail.com

Актуальность работы обусловлена разработкой путей синтеза новых полифункциональных соединений, которые находят применение как в качестве промежуточных аддуктов в синтезе целевых продуктов, так и биологически активных соединений. Среди различных подходов к решению этой проблемы, функционализация структуры в настоящее время является предметом особого внимания исследователей, поскольку позволяет улучшать биологическую активность или снижать уровень побочных эффектов. Не исключением являются и 5-арил(гетарилметилена)гексагидропиримидин-2,4,6-трионы, которые могут представлять интерес в качестве потенциальных testosterone 17 β -dehydrogenase (NADP⁺) inhibitor, leukopoiesis inhibitor, calcium channel activator. Имеющиеся в литературе сведения, касающиеся способов получения этого класса соединений, ограничиваются реакциями нитрования 2,4,6-пиримидинтрионов до 5,5-динитробарбитуровой кислоты, конденсации с ароматическими альдегидами до 5-арилиден-2,4,6-трионов, а также нитрозирования до 5-нитрозопроизводного, которое перегруппировывается до виолуровой кислоты. При действии трихлорокиси фосфора на барбитуровую кислоту происходит замещение хлором кислородов в пиримидиновом цикле с образованием 2,4,6-трихлорпиримидина.

Цель работы: изучение возможности расширения спектра карбонильных соединений введенных в реакцию с 2,4,6-пиримидинтрионом и получение на их основе новых представителей 5-(гетарилметилена)гексагидропиримидин-2,4,6-трионов.

Методы исследования: ИК, ¹H, ¹³C ЯМР, электронная спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ.

Результаты: предложен простой способ получения серии ранее неизвестных 5-(гетарилметилена)гексагидропиримидин-2,4,6-трионов. Способ позволяет получать широкую серию целевых соединений, сочетающих в своей структуре пиримидиновый цикл с различной комбинацией ковалентносвязанных гетарильных фрагментов. Целевые соединения могут стать хорошей основой для их дальнейшей функционализации и изучения биологической активности.

Ключевые слова: 2,4,6-пиримидинтрион, гетероциклические альдегиды, реакция конденсации, 5-(гетарилметилена)гексагидропиримидин-2,4,6-трионы.

METHOD OF PRODUCING 5-(GETARYLMETHYLEN)HEXAHYDROPIRIMIDIN-2,4,6-TRIONES

Alexey G. Tyrkov, D.Sc., Head of the department anorganic and bioorganic chemistry, Astrakhan state university, chemistry faculty, 1, Shaumyana area, Astrakhan 414000, Russia, E-mail: tyrkov@rambler.ru

Ekaterina A. Yurtaeva, Junior Researcher, Lepra Research Institute, Ministry of Health Protection of the Russian Federation, 3, N. Ostrovskogo Street, Astrakhan 414057, Russia, E-mail: yurtaeva88@gmail.com

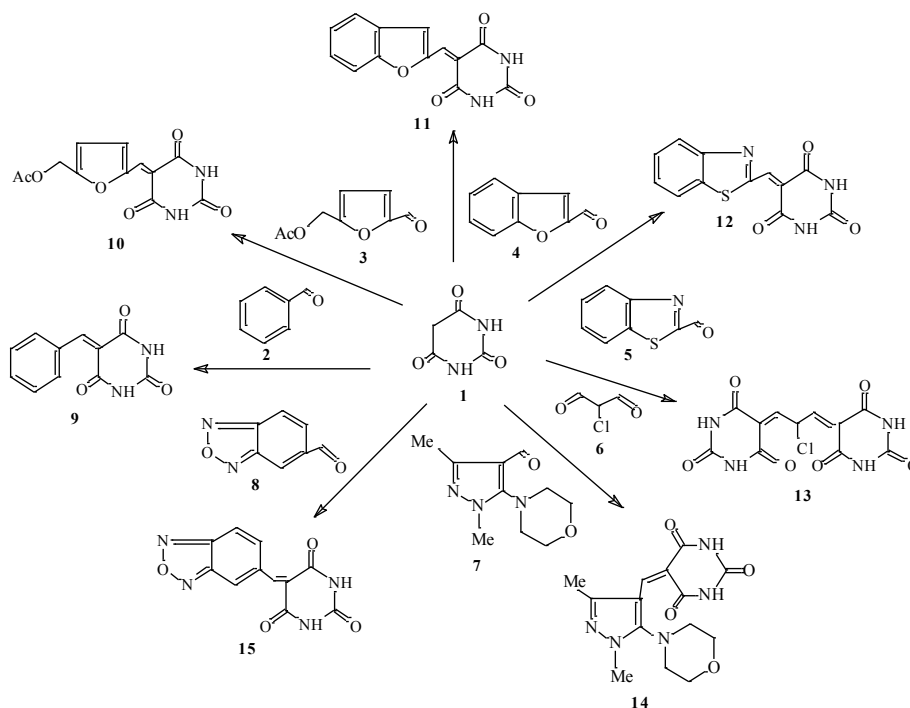
Relevance of the work is due to the development of new ways of synthesis of polyfunctional compounds, which are used both as an intermediate in the synthesis of adducts of target products and biologically active compounds. Among the different approaches to solving this problem, the functionalization of the structure is currently the subject of special attention of researchers because it allows to improve the biological activity or reduce the incidence of side effects. Is no exception and 5-aryl (getarilmethylen) hexahydropyrimidinyl-2,4,6-trione, which may be of interest as potential testosterone 17 β -dehydrogenase (NADP⁺) inhibitor, leukopoiesis inhibitor, calcium channel activator. Available information in the literature regarding methods for preparing this class of compounds are limited to reactions of 2,4,6-pyrimidinetrione nitration to 5,5-dinitrobarbiturovoy acid condensation with aromatic aldehydes and 5-arylidene-2,4,6-trione, as well as nitrosation to nitroso derivatives, which rearranges to violuric acid. Under the action of phosphorus oxytrichloride barbituric acid are replaced by chlorine oxygen in the pyrimidine ring to form 2,4,6-trichloropyrimidine. The main aim of the study the possibility of expanding the spectrum of carbonyl compounds by reacting a 2,4,6-pyrimidinetrione and their conversion into new representatives 5- (getarilmethylen) hexahydropyrimidinyl-2,4,6-trione. The methods used in the study: IR, ¹H, ¹³C-NMR, electron spectroscopy, mass-spectrometry, and elemental analysis data structure.

The results: research performed through a simple method of producing a series of previously unknown 5-(getarilmetilen) hexahydropyrimidinyl-2,4,6-trione 91-96% yield based on the reaction of condensation in the medium-2,4,6 isoamyl alcohol with heterocyclic aldehydes pyrimidinetrione. The proposed method allows the synthesis of a broad series of 5- (getarilmetilen) hexahydropyrimidinyl-2,4,6-trione, combining the structure pyrimidine ring with a different combination of kovalentnosvyazannyh hetaryl fragments. The resulting compounds can be a good basis for the study of their biological activity or further functionalization.

Key words: 2,4,6-pirimidintrione, heterocyclic aldehydes, reactions condensation, 5-(getarylmetylen) hexagydopirimidin-2,4,6-triones.

Одним из направлений современной синтетической органической химии является разработка путей синтеза новых полифункциональных соединений, которые могут находить применение как в качестве промежуточных аддуктов в синтезе целевых продуктов, так и биологически активных соединений. Исходя из вышесказанного проблема синтеза новых производных 2,4,6-пиримидинтрионов (барбитуратов), их функционализация, а также исследование биологической активности представляет как теоретический так и практический интерес. Из литературы известно, что барбитуровая кислота, благодаря высокой подвижности метиленовых атомов водорода в пиримидиновом цикле, гладко нитруется до 5,5-динитробарбитуровой кислоты, подвергается конденсации с ароматическими альдегидами до 5-арилиден-2,4,6-трионов и нитрозируется до виолуровой кислоты [3]. При действии трихлорокиси фосфора на барбитуровую кислоту происходит замещение хлором кислородов в пиримидиновом цикле с образованием 2,4,6-трихлорпиримидина [4].

Целью настоящей работы является изучение возможности расширения спектра карбонильных соединений введенных в реакцию с 2,4,6-пиримидинтрионом и получение на их основе новых представителей 5-(гетарилметилден)-2,4,6-трионов. Нами установлено, что реакция конденсации 2,4,6-пиримидинтриона **1** в течение 45 минут с 1,1-кратным избытком альдегидов **2-5,7,8** или 2-кратным избытком пиримидинтриона **1** в реакции с диальдегидом **6** при нагревании в осушенном изоамиловом спирте завершается получением широкой серии ранее неизвестных 5-арил(гетарилметилден)гексагидропиримидин-2,4,6-трионов **9-15** с выходом 91–96%.



Использование в реакции экологически безопасного изоамилового спирта, а также достаточно высокая степень атомной эффективности процесса (около 96%) позволяет

рассматривать эту реакцию как удовлетворяющую в этой части принципам «зеленой» химии [5]. Структура полученных соединений установлена методами ИК, ^1H , ^{13}C ЯМР, электронной спектроскопией, масс-спектрометрией, а состав данными элементного анализа. Проведенный компьютерный интернет-прогноз полученных соединений (со степенью вероятности $P_a > 80\%$) по системе PASS показал наличие у них следующих видов биологической активности: testosterone 17 β -dehydrogenase (NADP^+) inhibitor, leukopoiesis inhibitor, calcium channel activator.

Таким образом, предложенным способом возможно осуществлять как синтез широкой серии ранее неизвестных 5-(гетарилметил)гексагидропиримидин-2,4,6-трионов, сочетающих в своей структуре пиримидиновый цикл с различной комбинацией ковалентносвязанных гетарильных фрагментов, так и проводить их дальнейшую функционализацию или исследовать биологическую активность.

Список литературы

1. Солдатенков А.Т. Основы органической химии лекарственных препаратов./ А.Т. Солдатенков, Н.М. Колядина, И.В. Шендрик. М. Мир, 2003. С. 14–15.
2. Pancechovska-Ksepko D. Syntezai aktywnosc tuberkulos-tatyczna pochodnych 3-pirazynylo-1,2,4-oksadiazolin. /D. Pancechovska-Ksepko, H. Foks, H. Janowiec, H. Zwolska-Kwiek // Acta pol. Pharm. 1986. Vol. 43. P. 211–217.
2. Langlet A. Synthesis and reactions of 5,5-dinitrobarbituric acid. // A. Langlet, N.V. Latypov, U. Wellmar, P. Goede, J. Bergman // Tetrahedron Letters. 2000. Vol. 41. P. 2011–2013.
3. Katritzky A. Advances in Heterocyclic Chemistry. / A. Katritzky. Academic Press. 2005. P. 143.
4. Anastas T. Green Chemistry: Theory and Practice / T.T. Anastas, J.C. Warner. N.Y.: Oxford University Press, 1998. P. 25–30.

References

1. Soldatenkov A.T. Osnovy organicheskoy himii lekarstvennykh preparatov./ A.T. Soldatenkov, N.M. Kolyadina, I.V. Shendrik. M. Mir, 2003. S. 14–15. Pancechovska-Ksepko D. Syntezai aktywnosc tuberkulos-tatyczna pochodnych 3-pirazynylo-1,2,4-oksadiazolin. /D. Pancechovska-Ksepko, H. Foks, H. Janowiec, H. Zwolska-Kwiek // Acta pol. Pharm. 1986. Vol. 43 P. 211–217.
5. Langlet A. Synthesis and reactions of 5,5-dinitrobarbituric acid. // A. Langlet, N.V. Latypov, U. Wellmar, P. Goede, J. Bergman // Tetrahedron Letters. 2000. Vol. 41. P. 2011–2013.
6. Katritzky A. Advances in Heterocyclic Chemistry. / A. Katritzky. Academic Press. 2005. P. 143.
7. Anastas T. Green Chemistry: Theory and Practice./ T.T. Anastas, J.C. Warner. N.Y.: Oxford University Press, 1998. P. 25–30.

УДК 544.1

ПРИРОДА ИММУНИТЕТА, ПАТОЛОГИЙ, В ТОМ ЧИСЛЕ И БИОМИНЕРАЛОВ

Унгер Феликс Гергардович, д-р хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: felix.unger@yandex.ru

Цыро Лариса Васильевна, канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: tsyro@xf.tsu.ru

Актуальность работы обусловлена тем, что многие процессы в живых организмах, в том числе и патологического характера, имеют электронно-спиновую природу, что подтверждается экспериментально. Молекулярные образования, содержащие неспаренный электрон, – это особые образования, ведущие себя в живом организме специфически. Учитывая, что ферментативные реакции, являющиеся реакциями с участием молекул с неспаренными электронами, изолированы в клетках, то попадание в них чужеродного свободного

радикала резко изменяет в них естественный ход процесса. Поэтому имеет смысл изучать иммунитет и патологии организмов методом электронного спинового резонанса.

Цель работы: объяснение некоторых аспектов природы иммунитета, патологий, в том числе и биоминералов.

Методы исследования: рентгеновская дифракция, электронный спиновый резонанс.

Результаты: сделана попытка описания некоторых деталей механизма образования биоминералов. Высказано предположение, что и раковые, и простудные, и многие другие процессы, в том числе и старение, связаны. Эти процессы являются последствиями гомолитических реакций распада бозонов с возникновением различных радикалов (фермионов) и неспособности организмов их вывода метаболическими путями.

Ключевые слова: спиновые явления, бозоны, фермионы, химическая связь, биоминералы.

NATURE OF IMMUNITY, PATHOLOGIES, INCLUDING BIOMINERALS

Feliks G. Unger, D.Sc., Professor of Department of Physical and Colloid Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia,
E-mail: felix.unger@yandex.ru

Larisa V. Tsyro, Ph.D., Associate Professor of Department of Physical and Colloid Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia,
E-mail: tsyro@xf.tsu.ru

Relevance of the work due to the fact that many of the processes in living organisms, including pathological character, have electron-spin nature, which is confirmed experimentally. Molecular form that contains an unpaired electron, is a special education who are behaving in a living organism specific. Given that enzymatic reactions, which are reactions involving molecules with unpaired electrons, are isolated in the cell, then hit them alien free radical dramatically alters the natural course of the process. So it makes sense to study the immunity and pathology of organisms by electron spin resonance.

The main aim of the study: explanation of some aspects of the nature of immunity, pathologies, including biominerals.

The methods used in the study: X-ray diffraction, electron spin resonance.

The results: the attempt to describe some details in mechanism of biominerals formation was made. Suggested that both cancerous and colds, and many other processes, including aging related. These processes are the consequences of homolytic decomposition reactions of bosons with the emergence of various radicals (fermions) and their inability to output metabolic pathways.

Key words: spin phenomena, bosons, fermions, chemical bond, biominerals.

Любые процессы и явления, химического, биологического, медицинского и т.п. смысла имеют в своей основе проявление физических законов. Общая направленность исследований биопатологий типа органоминеральных агрегатов опирается на классические достижения физики и химии, и достаточно редко на достижения квантовой механики.

Все реакции, протекающие в организме, строго сбалансированы. Под действием негативных факторов может наблюдаться сбой в их протекании и тогда становится возможным образование камней в различных органах. Такое образование камней относится к «болезням» организма. Камни представляют собой патогенные органоминеральные агрегаты, к которым относят камни мочевой системы, желчного пузыря, зубные и слюнные камни. Похожими являются и холестериновые скопления, закупорки сосудов, астматические мокроты и т.д.

Ранее, в ряде работ определено наличие неспаренных электронов в тканях ракового поражения и этот факт уже настолько привычный, что рассматривается как некоторое химическое «сопровождение» такого дисбаланса живых тканей. Волков В.Т. констатирует наличие неспаренных электронов в мокротах гриппозного, простудного, силикозного, астматического и др. происхождения, причем этот эффект более интенсивен в силикозных и астматических мокротах по сравнению с гриппозными и простудными [1].

Если условиться называть увеличенное количество неспаренных электронов в объектах повышенным «парамагнетизмом», то нужно констатировать, что парамагнетизм (повышенный фон неспаренных электронов) сопровождает все явления, связанные с разрушением живых тканей. При обращении к более широкому классу литературных источников можно констатировать, что повышение парамагнетизма наблюдается вообще во

всех деструктивных процессах разрушения, как органических, так и неорганических объектов. Более того известно, что дисперсные системы часто проявляют спиновую природу [2]. Наносистемы фактически являются концентратами молекул с неспаренными электронами, что придает им высокую активность.

Методом электронного спинового резонанса (ЭСР) показано, что особенностью всех камней независимо от состава является наличие спиновых центров, общее количество которых порядка 10^{19} спин/г. По данным рентгенофазового анализа изученные в работе биоминералы разделены на мочевые (ураты, оксалаты и фосфаты) и желчные. Кроме того, общим для всех образцов является наличие некристаллической (аморфной) фазы. Это свидетельствует о наличии таких ассоциативных комбинаций, в которых имеется структурообразующий центр с некристаллическим образованием вокруг него сферического (или сфероподобного) окружения молекулами, либо испытывающим притяжение к центру, либо наоборот, создающих вокруг него «мешок» отталкиваемых молекул.

Первый случай мог бы соответствовать иону с зарядово-поляризованными молекулами вокруг, так, как обычно, объясняют построение коллоидных частиц. Второй же случай – ассоциативным комбинациям с центрами из молекул с неспаренными электронами, т.е. фермионами, окруженных нейтральными частицами с компенсированными спинами, т.е. бозонами.

Все ферментативные процессы строго локализованы в клетках и из-за осмотических свойств их пространственно ограничивающих мембран и водной среды (бозоны), их разделяющей, не смешиваются ни при каких условиях. Другими словами, радикалы (фермионы) разных клеток среду бозонов преодолеть не могут в принципе. При появлении свободных радикалов в межклеточном пространстве организм мобилизует свои резервы для их удаления. Что происходит в организме при появлении избыточного количества радикальных центров, т.е. центров с неконтролируемой активностью – фермионов? Они должны быть либо выведены из организма (например, в процессе метаболизма), либо локализованы в какой-то его пространственной точке таким образом, чтобы его активность была «потушена» (например, путем «заключения» радикала в непроницаемый «мешок» из нейтральных молекул – бозонов).

Первый случай требует, чтобы организм анализировал чужеродный фермион, генерировал фермион для рекомбинации чужеродного, и затем уже в виде рекомбината двух фермионов с различным набором квантовых чисел – нового неактивного бозона – вывел это соединение из организма, проведя его по сложной и длинной системе метаболических путей. Этот случай требует специфичности поведения организма, и конечно, поведения не всегда осуществимого.

Второй случай более универсален. Он требует от организма лишь генерации бозонов, из которых может быть «сшит мешок» для фермиона. В такой «мешок» может быть заключен любой фермион, что не требует слишком большой специфичности. Кроме того, при этом организму не обязательно использовать пути метаболизма, а «навечно» «заключить» фермион в любом месте организма, в котором отсутствуют интенсивные потоки среды. Если процесс появления чужеродных радикалов (фермионов) участится, то масса материала «мешка» может стать очень большой, и в организме начнутся негативные макропроцессы. Такие процессы связаны с возникновением уже не молекулярных ассоциатов, а камней, бляшек – образований закупоривающих кровеносные (или другие транспортные) капилляры – артерии, и др. Заметим, что масса активного фермиона невелика, и к закупоркам приводить не может. Его удаление из организма – дискуссионная проблема. Но «бозонный» материал камней, холестерина, и других, возможно менее известных веществ, генерируемых организмом для осуществления изоляции неконтролируемого фермиона весьма массивен, и может быть удален из организма только оперативным путем.

Выводы

Кватерномеханические явления с участием электронных *спинов* не являются в живых организмах чем-то из ряда вон выходящим. Это рядовые процессы, которые по каким-то причинам упускаются биологами и медиками из рассмотрения при объяснении и предсказании поведения живых организмов. Однако, взаимодействие в ячейках фазового (и реального) пространства молекул с полностью спиново-компенсированной структурой и молекул, содержащих неспаренный электрон, т.е. бозонов и фермионов, играет *главную роль в организации коллоидных систем живых организмов*, а зарядовые взаимодействия в большинстве случаев настолько компенсированы, что не могут играть существенной роли.

Возможно, а точнее, *именно* в «умении» живых организмов генерировать радикалы, способные рекомбинировать (превращать в бозоны) появившиеся в организме чужеродные молекулы с неспаренными электронами, и заключается *природа иммунитета* – стойкости организмов к заболеваниям, старению, быстрому выздоровлению после эксцессов и т.д.

Список литературы

1. Волков В.Т. Нанобактерии (перспективы исследований) / В.Т. Волков, Г.В. Смирнов, М.А. Медведев, Н.Н. Волкова. Томск: Твердыня, 2003. 359 с.
2. Унгер Ф.Г. Наносистемы, дисперсные системы, квантовая механика, спиновая химия / Ф.Г. Унгер, Л.В. Цыро, Л.Н. Андреева, С.Я. Александрова, Д.А. Афанасьев, С.А. Киселев, Ф.Ф. Санников, А.Ф. Унгер, М.Ф. Унгер, А.К. Эфа. Томск: ТМЛ-Пресс, 2010. 264 с.

References

1. Volkov V.T. Nanobakterii (perspektivy issledovaniy) / V.T. Volkov, G.V. Smirnov, M.A. Medvedev, N.N. Volkova. Tomsk: Tverdinya, 2003. 359 s.
2. Unger F.G. Nanosistemy, dispersnye sistemy, kvantovaya mekhanika, spinovaya khimiya / F.G. Unger, L.V. Tsyro, L.N. Andreeva, S.Ya. Aleksandrova, D.A. Afanasyev, S.A. Kiselev, F.F. Sannikov, A.F. Unger, M.F. Unger, A.K. Efa. Tomsk: TML-Press, 2010. 264 s.

УДК 547.

4-(4-БРОМ-3,5-ДИМЕТИЛ-1Н-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)БЕНЗАЛЬДЕГИД КАК РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЙ СИНТОН ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Фазылов Серик Драхметович, д-р хим. наук, профессор, вед. науч. сотр. Института органического синтеза и углехимии, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова, 1, E-mail: iosu8990@mail.ru

Нуркенов Оралгазы Актаевич, д-р хим. наук, профессор, зав. лабораторией Института органического синтеза и углехимии, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова, 1, E-mail: nurkenov_oral@mail.ru

Аринова Анара Ериковна, магистр, науч. сотр. Института органического синтеза и углехимии, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова, 1, E-mail: arinova.777@mail.ru

Сатпаева Жанар Болсынбековна, магистр, науч. сотр. Института органического синтеза и углехимии, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова, 1, E-mail: satpaeva_zh@mail.ru

Мулдахметов Марат Зайнулович, д-р хим. наук, профессор, вед. науч. сотр. Института органического синтеза и углехимии, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова, 1, E-mail: muldakhmetov57@mail.ru

Актуальность работы обусловлена поиском новых пиразолсодержащих синтонов для синтеза новых биологически активных соединений.

Цель работы заключалась в разработке удобного метода синтеза 4-(4-бром-3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)бензальдегида и изучении его химической активности в различных реакциях.

Методы исследования: классический и микроволновой синтез, ИК-, ЯМР¹H- и H-¹H NOESY-спектроскопия и масс-спектрометрия.

Результаты: изучена реакция взаимодействия фторбензальдегида с 4-бром-3,5-диметилпиразолом в условиях микроволновой активации с использованием подложки из силикагеля марки «Silpearl», активированного двукратным количеством поташа. Полученный 4-(4-бром-3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)бензальдегид проявил хорошую активность в синтезе шиффовых оснований, гидразонов и пирролидинов.

Ключевые слова: пиразол, фторбензальдегид, гидразон, пирролидин.

4- (4-BROMO-3,5-DIMETHYL-1H-PYRAZOL-1-YL) BENZALDEHYDE AS A REACTIVE SYNTHON FOR CHEMICAL CONVERSIONS

Serik D. Fazylov, D.Sc., Professor, Leading Researcher of Institute Organic synthesis and Coal Chemistry, 1, Alichanova Street, Karaganda, Kazakhstan, E-mail: iosu8990@mail.ru

Oral A. Nurkenov, D.Sc., Professor, Head of laboratory of Institute Organic synthesis and Coal Chemistry, 1, Alichanova Street, Karaganda, Kazakhstan, E-mail: nurkenov_oral@mail.ru

Anara E. Arinova, M.S., Researcher of Institute Organic synthesis and Coal Chemistry, 1, Alichanova Street, Karaganda, Kazakhstan, E-mail: arinova.777@mail.ru

Zhanar B. Satpaeva, M.S., Researcher of Institute Organic synthesis and Coal Chemistry, 1, Alichanova Street, Karaganda, Kazakhstan, E-mail: satpaeva_zh@mail.ru

Marat M. Muldakhmetov, D.Sc., Professor, Leading Researcher of Institute Organic synthesis and Coal Chemistry, 1, Alichanova Street, Karaganda, Kazakhstan. E-mail: muldakhmetov57@mail.ru

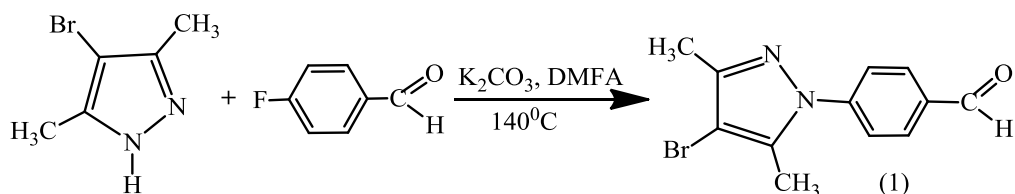
Relevance of work is caused by search of new derivative pirazoles for synthesis of new biologically active connections. The purpose of work consisted in development of a convenient method of synthesis 4 (4-bromine-3,5-dimetil-1H-pirazol-1-silt) of benzaldehyde and studying of its chemical activity in various reactions.

Research methods: classical and microwave synthesis, IK - NMR¹N-and H¹H NOESY spectroscopy and mass-spectrometry.

Results: reaction of interaction of a fluorobenzaldehyde with 4-bromine-3,5-dimetilpirazolom in the conditions of microwave activation with use of a substrate from silica gel of the Silpearl brand is studied. Received 4 (4-bromine-3,5-dimetil-1H-pirazol-1-silt) benzaldehyde the Schiff's bases, gidrazon and pirrolidin showed good activity in synthesis.

Key words: pyrazol, fluorobenzaldehyde, hydrazone, pyrrolidin

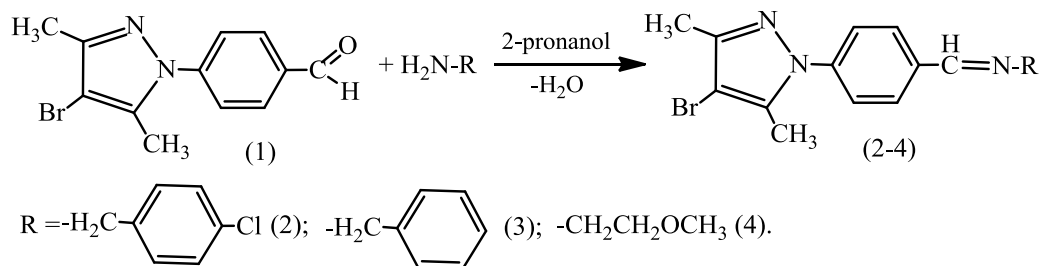
Производные пиразола относятся к старейшим противовоспалительным и обезволивающим лекарственным препаратам. Известно достаточно большое количество лекарственных препаратов, в молекулах которых присутствует фрагмент пиразола и применяемых в медицине для лечения инфекций дыхательных путей, онкологических заболеваний, ВИЧ-инфекции [1]. Пиразольный фрагмент можно рассматривать как универсальную модель для изучения закономерностей взаимосвязи «структура активность» путем химической трансформации её молекул с участием различных молекул [2, 3]. При этом одной из ключевых остается проблема выбора доступного субстрата, обладающего большими препаративными возможностями. Таким интересным объектом является 4-(4-бром-3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)бензальдегид, синтез которого нами осуществлен нуклеофильным взаимодействием фторбензальдегида с 4-бром-3,5-диметилпиразолом [4]. Реакция проводилась в среде ДМФА в присутствии поташа при кипячении в течение 20 ч.



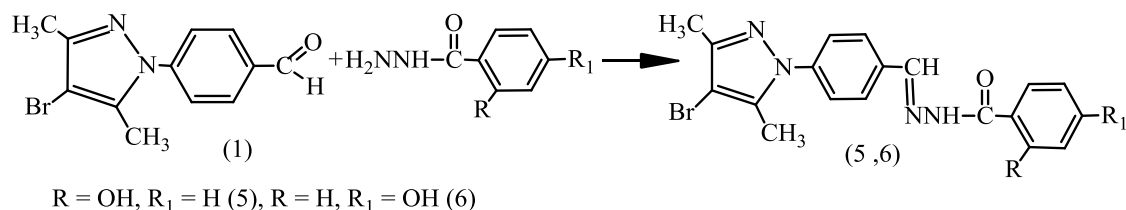
Такая низкая скорость реакции объясняется характером связи С-Ф: неподеленная пара электронов атома фтора находится в р,π-сопряжении с π-электронной системой кольца молекулы бензальдегида. В результате изучения данной реакции было установлено, что реакция получения 4-(4-бром-3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)бензальдегида (1) может быть успешно проведена в условиях микроволновой активации с использованием подложки из

силикагеля марки «Silpearl», активированного двукратным количеством поташа. Реакционную смесь подвергли микроволновому облучению в микроволновой установке Monowave 300 Anton Paar (Австрия) при температуре 140 °С в течение 5 ч. Выход продукта (1) составил 66 % (60 % в классическом варианте).

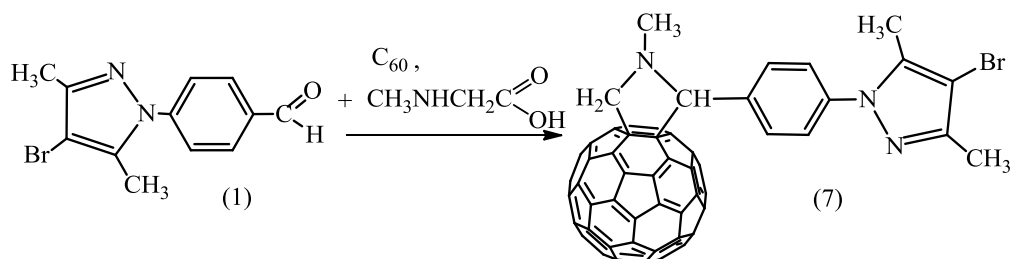
Синтезированный 4-(4-бром-3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)бензальдегид (1) представляет собой интересный реакционноспособный синтон для разнообразных химических превращений. Взаимодействием (1) с первичными аминами (бензиламин, 4-хлорбензиламин и метоксиэтиламин) в среде изопропилового спирта были синтезированы новые Шиффовы основания (2–4).



Взаимодействие аминокальдегида (1) с гидразидами салициловой и нипагиновой кислоты в спиртовой среде приводит к соответствующим гидразонам (5) и (6) с выходами 44 % и 85 % соответственно.



4-(4-Бром-3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)бензальдегид в условиях реакции Прато с фуллереном C₆₀ и саркозином в кипящем толуоле (4ч) образует N-метил-1-[(4-бром-3,5-диметил-1Н-пиразол-1)-фенил]-фуллерен-C₆₀-[1,9]-пирролидин (88 %) (7):



Полученные результаты свидетельствуют о широком синтетическом потенциале соединения (1). Состав и строение полученных соединений (1–7) установлены данными ИК-, ЯМР¹H- и H-¹H NOESY-спектроскопии и масс-спектрометрии. В спектре ЯМР ¹H соединения (7) наблюдаются синглетные сигналы H-18 (2,336 м.д.), H-20 (2,303 м.д.) и H-6 (2,861 м.д.) метильных групп. Сигналы при 4,319–4,338 и 5,034–5,053 м.д. отвечают протонам третичного и вторичного атомов C-2 и C-5 насыщенного гетероцикла. В области высоких частот (7,513–7,672 м.д., 7,955–8,017 м.д.) в виде дублетов резонируют эквивалентные протоны H-9 и H-11, H-8 и H-12 ароматической системы. Для атомов углерода CH₃-групп характерно проявление сигналов при 12,070 (C-20), 12,429 (C-18) и 40,062. Анализ двумерного спектра HSQC (¹H-¹³C) позволил определить спин-спиновые взаимодействия

(ССВ) гетероядерной природы через одну связь. На спектре отмечены шесть корреляций, указывающие на ССВ атомов Н-18 и С-18, Н-20 и С-20, Н-6 и С-6, Н-2 и С-2, Н-5 и С-5, Н-9 и С-9, Н-11 и С-11, Н-8 и С-8, Н-12 и С-12

Список литературы

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: РИА «Новая волна», 2007. 1206 с.
2. Ali M.A, Siddiqui A.A, Shaharyar M. // Synthesis, Structural Activity Relationship and Anti-Tubercular Activity of Novel Pyrazoline Derivatives // European Journal of Medicinal Chemistry. 2007. Vol. 42. P. 268–275.
3. Amir M, Kumar H, Khan S.A. Synthesis and Pharmacological Evaluation of Pyrazoline Derivatives as New Antiinflammatory and Analgesic Agents // Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. 2008. Vol. 18. P. 918–922.
4. Фазылов С.Д., Нуркенов О.А., Аринова А.Е., Сатпаева Ж.Б. Синтез, строение и гидразинолиз 4-(4-бром-3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)бензальдегида // Журнал общей химии. 2014. Т. 84, №12. С.2059–2060.

References

1. Mashkovskij M.D. Lekarstvennyye sredstva. M.: RIA «Novaya volna», 2007. 1206 s.
2. Ali M.A, Siddiqui A.A, Shaharyar M. // Synthesis, Structural Activity Relationship and Anti-Tubercular Activity of Novel Pyrazoline Derivatives // European Journal of Medicinal Chemistry. 2007. Vol. 42. P. 268–275.
3. Amir M, Kumar H, Khan S.A. Synthesis and Pharmacological Evaluation of Pyrazoline Derivatives as New Antiinflammatory and Analgesic Agents // Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. 2008. Vol. 18. P. 918–922.
4. Fazylov S.D., Nurkenov O.A., Arinova A.E., Satpaeva Zh.B. Sintez, stroenie i gidrazinoliz 4-(4-brom-3,5-dimetil-1N-pirazol-1-il)benzal'degida // Zhurnal obschej himii. 2014. –T. 84, No 12. S.2059–2060

УДК 549.67; 547.821.2

СИНТЕЗ ПИРИДИНА И АЛКИЛ ПИРИДИНОВ В ПРИСУТСТВИИ МИКРО- И МИКРО-МЕЗО-МАКРОПОРИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ

Филиппова Надежда Александровна, аспирант, Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, 450075, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 141, E-mail: FNA1690@gmail.com

Аглиуллин Марат Радикович, аспирант, Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, 450075, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 141, E-mail: maratradikovich@mail.ru

Григорьева Нелля Генадьевна, д-р хим. наук, Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, 450075, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 141, E-mail: ngg-ink@mail.ru

Кутепов Борис Иванович, д-р хим. наук, заведующий лабораторией приготовления катализаторов, Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, 450075, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 141, E-mail: kutepoff@inbox.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки более селективных и экологически безопасных способов синтеза N-гетероциклов, основанных на использовании новых гетерогенно-каталитических систем.

Цель работы: разработка селективных методов синтеза пиридина и метилпиридинов взаимодействием этанола с формальдегидом и аммиаком в присутствии катализаторов на основе микро- и микро-мезо-макропористых цеолитов.

Методы исследования: цеолитные катализаторы охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа, адсорбционных методов, низкотемпературной адсорбции азота, ртутной порометрии, термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH₃).

Анализ продуктов реакции проводили методом газо-жидкостной хроматографии, идентификацию – с помощью хромато-масс-спектрометрии

Результаты: наиболее высокую активность в синтезе пиридинов проявляет цеолит H-Y-MMM, под действием которого конверсия этанола составляет 70–80 %, в составе продуктов преобладают метилпиридины (45–55 %). Среди микропористых катализаторов наиболее активными являются цеолиты H-Y и H-Beta на которых конверсия этанола составляет 55–60 %. Основными продуктами реакции в присутствии цеолитных катализаторов H-Beta и H-ZSM-5 являются пиридин (до 50 %) и пиколины (до 40%), на цеолитах H-Y и H-ZSM-12 – пиколины (45–50 %) и лутидины (19–25 %).

Ключевые слова: пиридин, пиколины, лутидины, цеолиты

SYNTHESIS OF PYRIDINE AND ALKYL PYRIDINE OVER MICRO- AND MICRO-MESO-MACROPOROUS ZEOLITES

Nadezhda A. Filippova, postgraduate student, Institute of Petrochemistry and Catalysis Russian Academy of Sciences, 141, Oktyabrya Avenue, 450075, Ufa, Russian Federation, E-mail: FNA1690@gmail.com

Marat R. Agliullin, postgraduate student, Institute of Petrochemistry and Catalysis Russian Academy of Sciences, 141, Oktyabrya Avenue, 450075, Ufa, Russian Federation, E-mail: maratradikovich@mail.ru

Nellya G. Grigorieva, D.Sc., Institute of Petrochemistry and Catalysis Russian Academy of Sciences, 141, Oktyabrya Avenue, 450075, Ufa, Russian Federation, E-mail: ngg-ink@mail.ru

Boris I. Kyteпов, D.Sc., Head of the Laboratory, Institute of Petrochemistry and Catalysis Russian Academy of Sciences 141, Oktyabrya avenue, 450075, Ufa, Russian Federation, E-mail: kutepoff@inbox.ru

Relevance of the work due to the need to develop more selective and environmentally friendly methods for the synthesis of N-heterocycles based on the use of new heterogeneous catalytic systems.

The main aim of the study: development of selective methods for a synthesis of pyridine and methylpyridine by a reaction of ethanol with ammonia and formaldehyde in the presence of catalysts based on micro- and meso-micro-macroporous zeolites

The methods used in the study: the catalysts were characterized by the X-Ray Phase (XRP) and X-Ray Diffraction (XRD) Studies, the Low Temperature Nitrogen Adsorption, and the Temperature Programmed Desorption of ammonia (TPD NH_3). The reaction products were analyzed by means of the gas-liquid chromatography, high resolution mass spectra.

The results: as a result of studying the reaction of ethanol, formaldehyde and ammonia over microporous zeolite we have found that the most active catalysts are highly decationized zeolites H-Y and H-Beta. The conversion of ethanol are 60 and 55%, respectively ($T = 400^\circ\text{C}$, $w = 7\text{ h}^{-1}$, mole ratio $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{CH}_2\text{O}:\text{NH}_3 = 1.0:0.8:1.5$).

Main reaction products in the presence of H-Beta and H-ZSM-5 zeolites are pyridine (50 %) and picolines (40 %), over H-Y and H-ZSM-12 zeolites – picolines (45–52 %) and lutidines (19–25 %).

Is shown, that the meso- and macropore in the structure catalysts reduces diffusion reaction molecules and product reaction, resulting in increased conversion ethanol (on 60 % in the present of microporous zeolite HY to 90 % over micro-meso-macroporous zeolite N-Y-MMM). In the present of zeolite H-Y-MMM as a part of reaction products predominant methylpyridine (48–54 %).

Key words: pyridine, picolines, lutidines, zeolites.

Производные пиридина и его гомологов широко используют в химической, нефтехимической, фармацевтической промышленности, а также в производстве продуктов малотоннажной химии – красителей, лекарственных препаратов, гербицидов, ингибиторов кислотной коррозии [1].

Большинство современных синтетических способов получения пиридинов основаны на газофазной конденсации аммиака с альдегидами или кетонами, которую проводят под действием промотированных металлами (Ni, Cr, Cd, Zn, Th) алюмосиликатов. Выход пиридинов составляет 40–60 %, в процессе образуется значительное количество побочных продуктов [1].

Среди новых методов получения пиридинов представляет интерес их синтез взаимодействием этанола с формальдегидом и аммиаком [2]. Эту реакцию осуществили под действием модифицированных цеолитов ZSM-5, а каталитические свойства цеолитов других структурных типов не изучали.

Таким образом, актуальность диссертационной работы обусловлена необходимостью разработки более селективных и экологически безопасных способов синтеза N-гетероциклов, основанных на использовании новых гетерогенно-каталитических систем.

Цель работы. Разработка селективных методов синтеза пиридина и метилпиридинов взаимодействием этанола с формальдегидом и аммиаком в присутствии катализаторов на основе микро- и микро-мезо-макропористых цеолитов.

Методы исследования. В работе исследованы каталитические свойства микропористых цеолитов H-Beta, H-ZSM-12, H-Y, H-ZSM-5, микро-мезо-макропористого

цеолита H-Y-МММ в синтезе пиридина и метилпиридинов взаимодействием этанола с формальдегидом и аммиаком.

Цеолитные катализаторы охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа, адсорбционных методов, низкотемпературной адсорбции азота, ртутной порометрии, термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH_3).

Реакцию этанола, формальдегида и аммиака проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора ($V = 1 \text{ см}^3$) при 200–400 °С, атмосферном давлении, объемной скорости подачи сырья 2–7 ч^{-1} , мольном соотношении $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{CH}_2\text{O}:\text{NH}_3$, равном 1,0:0,8–1,1:1,5–5,0.

Продукты реакции анализировали с помощью ГЖХ на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором (СКК, $l = 25 \text{ м}$, фаза SE-30, температура анализа 50–280 °С с программированным нагревом 8°С/мин) и ГХ-МС (фаза SPB-5, колонка 30 м × 0,25 мм, газ-носитель – гелий, температура программирования от 40 до 300 °С со скоростью 8 °С/мин, температура ионного источника 200 °С, энергия ионизации 70 эВ). Идентификацию продуктов осуществляли сравнением хромато-масс-спектров и хроматографического поведения выделенных и эталонных соединений (пиридина, пиколинов и лутидинов).

Результаты. Установлено, что основными продуктами реакции этанола с формальдегидом и аммиаком являются пиридин, пиколины (2-, 3- и 4-метилпиридины) и лутидины (диметилпиридины). Кроме этого, образуются более «тяжелые», чем диметилпиридины, соединения.

Установлено, что в ряду микропористых цеолитных катализаторов наиболее высокую активность в реакции проявили цеолиты H-Y и H-Beta. Конверсия этанола под действием цеолитов H-Y и H-Beta составляет 55–60 % (400 °С, $w = 7 \text{ ч}^{-1}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{CH}_2\text{O}:\text{NH}_3 = 1,0:0,8:1,5$). Высокую активность этих катализаторов можно объяснить тем, что они обладают наиболее открытой кристаллической структурой с широкими прямыми каналами (Beta) и полостями (Y), максимальной концентрацией кислотных центров.

Основными продуктами реакции в присутствии цеолита H-Beta являются пиридин (44 %) и пиколины (45 %), образующиеся примерно в одинаковых количествах. Содержание диметилпиридинов и более «тяжелых» продуктов незначительно (4%). Близкие результаты по селективности образования пиридинов получены на цеолите H-ZSM-5. Отличительной особенностью цеолитного катализатора H-ZSM-12 является высокое содержание в продуктах реакции метил- и диметилпиридинов, составляющих $\approx 77 \%$ от суммы всех пиридинов. Под действием цеолита H-Y реакция проходит с образованием, преимущественно, пиколинов и лутидинов. Селективность образования пиридина сопоставима с селективностью образования «тяжелых» соединений – 15 %. Среди пиколинов, полученных на микропористых цеолитных катализаторах, доминирует 3-метилпиридин. В составе лутидинов основным изомером (более 90 %) является 3,5-диметилпиридин.

Наиболее эффективным катализатором для синтеза метилпиридинов является гранулированный без связующих веществ цеолит H-Y-МММ, на котором конверсия этанола достигает 70–80 %, а селективность образования пиколинов – 46–63 %. Высокую активность можно объяснить тем, что структуре цеолита H-Y-МММ присутствуют мезо- и макропоры, позволяющие обеспечить высокую доступность активных центров этого катализатора для реагирующих молекул и незатрудненный транспорт продуктов реакции из пор на поверхность. Влиять на состав продуктов реакции можно, изменяя не только химический состав и структуру катализатора, но и варьируя условия реакции. Показано, что на цеолите H-Y-МММ конверсия этанола возрастает с увеличением температуры до 400 °С, уменьшением объемной скорости подачи сырья до 2 ч^{-1} , а также снижением содержания формальдегида в сырье. Пиридин наиболее селективно образуется при 200 °С, объемной скорости 7 ч^{-1} и мольном соотношении $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{CH}_2\text{O}:\text{NH}_3 = 1:1,1:1,5$, пиколины – при 250–350 °С, 4–7 ч^{-1} и соотношении реагентов 1:0,5–0,8:1,5.

Список литературы

1. Krishna Mohan V.V., Narender N. // Synthesis of N-heterocyclic compounds over zeolite molecular sieve catalysts: an approach towards green chemistry. // Catal.Sci.Technol. 2012. Vol. 2. P. 471–487.
2. Kulkarni S. J., Ramachandra Rao R., Subrahmanyam M. and Rama Rao A. V. Synthesis of pyridine and picolines from ethanol over modified ZSM–5 catalysts. //Appl. Catal., A. 1994. Vol. 113. P. 1–7.

УДК 544.635:546.302'42'21

СБОРКА И АТТЕСТАЦИЯ ТВЁРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{MoO}_6$

Филонова Елена Александровна, доцент кафедры физической химии, Институт Естественных Наук
ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», 620083, Россия,
г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, E-mail: elena.filonova@urfu.ru

Гилёв Артём Рудольфович, аспирант кафедры физической химии, Институт Естественных Наук
ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», 620083, Россия,
г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, E-mail: dip-90@mail.ru

Скутина Любовь Сергеевна, магистрант кафедры физической химии Институт Естественных Наук
ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», 620083, Россия,
г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51 E-mail: Lubov.Skutina@yandex.ru

Вылков Алексей Ильич, ведущий специалист по аналитической работе, отдел организации научной
и инновационной работы ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»,
620083, Россия, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, E-mail: aleksey.vylkov@urfu.ru

Актуальность работы обусловлена поиском перспективных анодных материалов для твёрдооксидных топливных элементов, работающих в среднем интервале температур.

Цель работы заключалась в проведении сборки и аттестации среднетемпературного топливного элемента на основе Sr, Mg-допированного галлата лантана в качестве электролита, двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{MoO}_6$ в качестве анода и кобальтита $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ в качестве катода.

Методы исследования: рентгенофазовый анализ, метод контактных отжигов, четырёхзондовый метод измерения электропроводности.

Результаты: получены вольт-амперные характеристики элемента в температурном интервале 973–1123 К. Максимальное значение удельной мощности составило 609 мВт/см² при 1123 К. Показано, что работа элемента при 1073 К в течение 120 часов не вызывает существенной деградации элемента.

Ключевые слова: твёрдооксидные топливные элементы, среднетемпературные элементы, сборка, аттестация, вольт-амперные характеристики элемента, удельная мощность элемента.

CONSTRUCTION AND TESTING OF SOLID-OXIDE FUEL CELL ON THE BASIS $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{MoO}_6$ DOUBLE PEROVSKITE

Elena A. Filonova, Ph.D., Associate Professor of the Department of Physical Chemistry, Institute of Natural Sciences, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, 51, Lenina Avenue, Yekaterinburg, 620083, Russia, E-mail: elena.filonova@urfu.ru

Artem R. Gilev, postgraduate student of the Department of Physical Chemistry, Institute of Natural Sciences, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, 51, Lenina Avenue, Yekaterinburg, 620083, Russia, E-mail: dip-90@mail.ru

Lubov S. Skutina, undergraduate student of the Department of Physical Chemistry, Institute of Natural Sciences, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, 51, Lenina Avenue, Yekaterinburg, 620083, Russia, E-mail: Lubov.Skutina@yandex.ru

Aleksey I. Vylkov, Senior Specialist on analytics, Scientific and Innovation Work Organizing Department, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, 51, Lenina Avenue, Yekaterinburg, 620083, Russia, E-mail: aleksey.vylkov@urfu.ru

Relevance of the work is the searching of the perspective anode materials for the solid oxide fuel cells working in the middle-range temperatures.

The main aim of the study was in the construction and testing of the the middle-working fuel cell on the basis of Sr, Mg-doped lanthanum gallat as electrolyte, double perovskite $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{MoO}_6$ as the anode and cobaltite $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ as the cathode.

The methods used in the study: XRD analysis, equilibrium annealings, four-probe technique of electro conductivity measurements.

The results: cell's volt-ampere characteristics in the temperature range 973–1123 K were obtained. The maximum value of specific power was 609 mW/cm² at 1123 K. It was shown that work of an element at 1073 K within 120 hours did not cause sufficient cell's degradation.

Key words: solid-oxide fuel cells, middle-temperature cells, construction, attestation, volt-ampere characteristics, cell's power density.

Понижение рабочих температур твёрдооксидных топливных элементов позволит избежать проблем, связанных с различием коэффициентов термического расширения и химическим взаимодействием между элементами. Однако препятствием к понижению рабочей температуры являются высокое внутреннее сопротивление электролита и омические потери, связанные с перенапряжением. По сравнению с широко используемым в качестве высокотемпературного электролита YSZ, электропроводность Sr, Mg-допированного галлата лантана почти на порядок выше, что делает его перспективным материалом для топливных элементов, работающих при небольших температурах [1]. При этом становится невозможным использование никеля в качестве анода в связи с протекающим химическим взаимодействием. В качестве альтернативы предлагается использовать сложные оксиды со структурой двойного перовскита на основе молибдата стронция [2].

Для проведения эксперимента по сборке и аттестации топливного элемента был осуществлён сбор ячейки, реализующей плоскую модель ТОТЭ с высокотемпературным стеклом в качестве герметизирующего агента. Электролит $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{Ga}_{0,82}\text{Mg}_{0,18}\text{O}_{2,85}$ в виде таблетки был тщательно отшлифован наждачной бумагой с обеих сторон. Затем анод $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{MoO}_6$ в виде пасты был нанесён методом окрашивания, с последующим припеканием и охлаждением до комнатной температуры. Состав материала анода был выбран по причинам его высокой термодинамической устойчивости как в восстановительной, так и в окислительной атмосферах и удовлетворительной химической и механотермической совместимостью с материалом электролита [3]. После было осуществлено закрепление таблетки электролита с припеченным анодом на алундовой трубке. Далее ячейка была помещена в печь и нагрета до 673 K с непродолжительной выдержкой при этой температуре для удаления органической составляющей герметизирующей смеси. Затем ячейка была нагрета до температуры перехода стекла в

вязко-текучее состояние, после чего было произведено охлаждение до комнатной температуры. Катод $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ в виде пасты был нанесён методом окрашивания. На следующем шаге были прикреплены платиновые токоподводы и был произведён отжиг ячейки для припекания катода с дальнейшим охлаждением до 1123 К и аттестацией топливного элемента.

Таблетка $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{Ga}_{0,82}\text{Mg}_{0,18}\text{O}_{2,85}$ крепилась таким образом, чтобы верхний электрод (катод) находился в воздушной атмосфере, а нижний (анод) – в среде топливного газа. Для обеспечения стабильного контакта был сконструирован дополнительный механический прижим.

Для снятия вольтамперной характеристики в работе был использован мультиметр Agilent 34401A и магазин сопротивлений MCP-63 класса 0.05. Измерения были проведены в интервале рабочих температур от 973–1123 К при постоянном потоке топливного газа через ячейку, при этом фиксировали значения напряжения на параллельно подключенном мультиметре в зависимости от значения последовательно подключенного сопротивления, которое меняли в диапазоне от 100 кОм до 5 Ом.

На рис. 1 представлены зависимости удельной мощности топливной ячейки от силы тока в температурном интервале 973–1123 К. Полученные зависимости имеют классический вид: с увеличением силы тока (с уменьшением последовательно подключенного к ячейке сопротивления) удельная мощность сначала увеличивается, затем проходит через максимум и уменьшается; при этом значение максимальной удельной мощности увеличивается с ростом температуры и соответствующее ему значение силы тока также увеличивается.

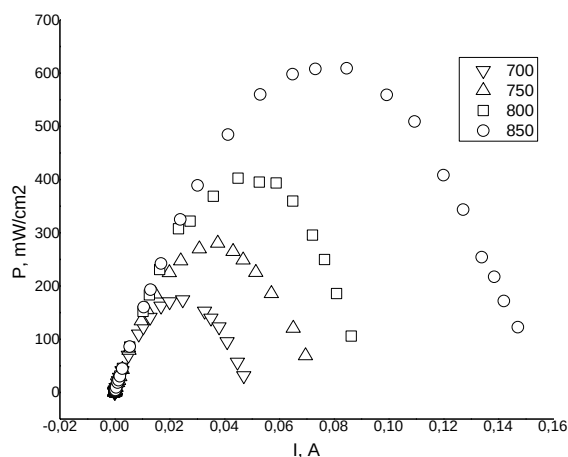


Рис. 1. Зависимости удельной мощности топливной ячейки от силы тока при различных температурах

Из рис. 1 видно, что наибольшее значение максимальной удельной мощности ячейки наблюдалось при наибольшей температуре аттестации элемента 1123 К и составило 609 мВт/см². Полученное значение хорошо коррелирует со значениями максимальной удельной мощности ТОТЭ с анодом на основе двойных молибдатов стронция, полученными ранее: 819 мВт/см² при 1123 К для $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ [4] и 330 мВт/см² при 1073 К для $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ [5]. Наши исследования показали, что $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ при температурах свыше 1373 К реагирует с материалом электролита на основе Sr, Mg-допированного галлата лантана. Изучение деградации элемента показало, что измерения после выдержки ТОТЭ в течение 5 суток при 1073 К дают более равновесные данные, значения при этом не меняются.

Таким образом, по результатам настоящей работы был сделан вывод о том, что двойной молибдат стронция-никеля, допированный магнием, $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{MoO}_6$ является весьма перспективным анодным материалом для ТОТЭ с электролитом на основе Sr, Mg-допированного галлата лантана.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 11-03-00282-а.

Список литературы

1. Ishihara T., Matsuda H., Takita Y. Doped LaGaO₃ perovskite type oxide as a new oxide ion conductor // Journal of American Chemical Society. 1994. Vol. 116, Is.9. P. 3801–3803.
2. Huang Y.-H., Dass R.I., King Z.-L., Goodenough J.B. Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells // Science. 2006. Vol. 312, Is. 5771. P. 254–257.
3. Filonova E.A. The structural and electrical properties of Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO₆ and its compatibility with solid state electrolytes / E.A. Filonova, A.S. Dmitriev, P.S. Pikalov, D.A. Medvedev, E.Y. Pikalova // Solid State Ionics. – 2014. Vol. 262. P. 365–369.
4. Wei T., Ji Y., Meng X., Zhang Y. Sr₂NiMoO_{6-δ} as anode material for LaGaO₃-based solid oxide fuel cell // Electrochemistry Communications. 2008. Vol. 10. P. 1369–1372.
5. Marrero-López D. Redox behaviour, chemical compatibility and electrochemical performance of Sr₂MgMoO_{6-δ} as SOFC anode / D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J.C. Ruiz-Morales, M. Gabás, P. Núñez, M.A.G. Aranda, J.R. Ramos-Barrado // Solid State Ionics. 2010. Vol. 180. P. 1672–1682.

УДК 544.635:546.302'42'21

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ Sr_{2-x}Ba_xNiMoO₆

Филонова Елена Александровна, доцент кафедры физической химии, Институт Естественных Наук
ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», 620083, Россия,
г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, E-mail: elena.filonova@urfu.ru

Скутина Любовь Сергеевна, магистрант кафедры физической химии Институт Естественных Наук
ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», 620083, Россия,
г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, E-mail: Lubov.Skutina@yandex.ru

Русских Ольга Владимировна, ст. науч. сотр. отдела химического материаловедения НИИ Физики и
прикладной математики, Институт Естественных Наук ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина», 620083, Россия, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51,
E-mail: olga.v.russkikh@mail.ru

Актуальность работы обусловлена поиском новых анодных материалов для твёрдооксидных топливных элементов с электролитом на основе Sr, Mg-допированного молибдата лантана, работающих в среднем интервале температур. Традиционные Ni/YSZ аноды деградируют в CO₂ и являются неустойчивыми к отравлению серой, так как уже малые количества H₂S в анодном канале приводят к химической деградации различных частей конструкции топливного элемента. Таким образом, создание анодных материалов, толерантных к сере, позволит напрямую использовать углеводородное топливо. При этом будет устранена необходимость применения дорогостоящих десульфидирующих агрегатов для очистки топливного потока. В качестве альтернативных материалов анодов предлагается использовать сложные оксиды со структурой двойного перовскита на основе молибдатов щелочноземельных элементов, обладающих превосходной толерантностью к сере и к осаждению углерода.

Цель работы заключалась в исследовании каталитических свойств двойных перовскитов Ba_{2-x}Sr_xNiMoO₆ в реакции окисления метана кислородом воздуха, так как анодный материал должен катализировать протекающий в элементе анодный процесс.

Методы исследования: пиролиз полимерно-солевых композиций, рентгенофазовый анализ, исследование каталитической активности в проточно-циркуляционной установке, в которой реализуется режим идеального смешения, хроматографический анализ.

Результаты. Изучена каталитическая активность двойных перовскитов Ba_{2-x}Sr_xNiMoO₆ в реакции окисления метана кислородом воздуха. Обнаружено, что при использовании исследуемых материалов происходит полное окисление метана кислородом воздуха, присутствие монооксида углерода в продуктах реакции не зафиксировано. Установлено, что каталитическая активность исследуемых сложнооксидных материалов увеличивается в ряду: Sr_{1.5}Ba_{0.25}NiMoO₆ > Sr₂NiMoO₆ > SrBaNiMoO₆ > Ba₂NiMoO₆.

Ключевые слова: твёрдооксидные топливные элементы, анодные материалы, степень превращения, каталитическая активность, окисление метана.

CATALYTIC ACTIVITY OF DOUBLE PEROVSKITES $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiMoO}_6$

Elena A. Filonova, Ph.D., Associate Professor of the Department of Physical Chemistry, Institute of Natural Sciences, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, 51, Lenina Avenue, Yekaterinburg, 620083, Russia, E-mail: elena.filonova@urfu.ru

Lubov S. Skutina, undergraduate student of the Department of Physical Chemistry, Institute of Natural Sciences, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, 51, Lenina Avenue, Yekaterinburg, 620083, Russia, E-mail: Lubov.Skutina@yandex.ru

Olga V. Russkikh, Senior s Senior Researcher of the Department of chemical materials science, Institute of Physics and applied mathematics, Institute of Natural Sciences, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, 51, Lenina Avenue, Yekaterinburg, 620083, Russia, -mail: olga.v.russkikh@mail.ru

Relevance of the work is the searching of the new anode materials for the solid oxide fuel cells working in the middle-range temperatures. Traditional Ni/YSZ anodes degrade in CO_2 and they are unstable to sulfur poisoning. Even small amounts of H_2S in the anode channel lead to chemical degradation of various parts of the fuel cell construction. Thus, the creation of the anode materials tolerant to sulfur, will allow direct use of hydrocarbon fuels. In this case necessity for expensive desulfonema units for cleaning the fuel flow eliminates. As an alternative anode materials it is proposed to use complex oxides with double perovskite structure on the basis of alkaline earth molybdates possessing excellent tolerance to sulfur and carbon deposition.

The main aim of the study was to investigate the catalytic properties of double perovskites $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiMoO}_6$ in methane oxidation by atmospheric oxygen, as the anode material should be catalyzing the anode reaction.

The methods used in the study: pyrolysis of polymer-salt compositions, XRD analysis, investigation of catalytic activity in the flow-circulation apparatus, chromatographic analysis.

The results: the catalytic activity of the double perovskites $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiMoO}_6$ in methane oxidation by atmospheric oxygen was measured. It was found that complete oxidation of methane occurs when using oxide materials. Carbon monoxide was not fixed as the reaction product. It was established that the catalytic activity of the investigated complex oxide materials increased in the range: $\text{Sr}_{1.75}\text{Ba}_{0.25}\text{NiMoO}_6 > \text{Sr}_2\text{NiMoO}_6 > \text{SrBaNiMoO}_6 > \text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$.

Key words: solid-oxide fuel cells, anode materials, conversion, catalytic activity, methane oxidation.

Интерес исследователей к сложным оксидам со структурой двойного перовскита с общей формулой $\text{A}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ в настоящее время вызван в первую очередь тем, что данные соединения могут быть использованы в качестве анодных материалов для твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1], являющихся весьма перспективными электрохимическими устройствами благодаря их высокой эффективности преобразования энергии, низкой чувствительности к примесям в топливе и минимальному воздействию на окружающую среду [2].

В последние годы наметилась тенденция по разработке ТОТЭ, функционирующих в температурном интервале 773–1073 К. При использовании таких среднетемпературных устройств можно решить проблемы, связанные с несоответствием теплового расширения материалов электролита и электродов и их химической реакционной способности друг с другом. Препятствием к понижению рабочей температуры являются высокое внутреннее сопротивление широко используемого электролита YSZ и омические потери, связанные с перенапряжением. По сравнению с YSZ, электропроводность Sr, Mg-допированного галлата лантана выше, однако, становится невозможным использование никеля в качестве анода из-за протекающего химического взаимодействия. Кроме того, Ni/YSZ аноды деградируют в CO_2 и являются неустойчивыми к отравлению серой, так как уже малые количества H_2S в анодном канале приводят к химической деградации [3], что существенно ухудшает электрохимическую активность электродов и снижает характеристики ТОТЭ в целом. В связи с несомненной актуальностью работы по оптимизации физико-химических характеристик сложных оксидов на основе двойных молибдатов стронция в данной работе поставлена цель изучению каталитической активности сложных оксидов A_2NiMoO_6 ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) как новейших анодных материалов для ТОТЭ.

Синтез образцов $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiMoO}_6$ был выполнен методом пиролиза полимерно-солевых композиций. Исходными реагентами для синтеза являлись $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, BaCO_3 и SrCO_3 , и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, с предварительным определением содержания молибдена в данной соли при помощи метода атомно-абсорбционной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой). Стехиометрические количества исходных веществ были растворены в разбавленной азотной кислоте, куда затем был медленно добавлен водный раствор поливинилового спирта (10 масс.%), затем раствор упаривался на плитке. После пиролиза порошок нагревали на воздухе в интервале температур 1073–1273 К в три 24-часовых стадии с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Заключительный отжиг проводили при 1373 К в течение 48 часов с последующей закалкой на комнатную температуру. Каталитическую активность исследуемых образцов определяли в реакции окисления метана кислородом воздуха. Исследования проводили при постепенном нагревании или охлаждении реакционной среды в интервале температур 473–823°К с шагом 50 К.

Исследование каталитической активности проводили в проточно-циркуляционной каталитической установке Vi-CATrEXP с внешним хроматографическим анализатором «Хромос ГХ-1000». Исходную газовую смесь, содержащую 1 об. % метана и 4 об. % кислорода (остальное азот, в качестве инертного компонента) задавали с помощью дозаторов газа. Для исследований образцы сложных оксидов готовили в форме гранул: формовали в таблетки, а затем дробили и просеивали через сита с размером ячеек 2,4–2,6 мм. Гранулированные образцы помещали в реактор, после чего подавали исходную газовую смесь. Поступающий на слой катализатора поток исходной реакционной смеси нагревается до температуры реакции, а выходящий из слоя катализатора поток конечной реакционной смеси охлаждается до рабочей температуры циркуляционного насоса в холодильнике и затем поступает в хроматограф, где происходит разделение компонентов. В качестве ключевого компонента реакции, по изменению концентрации которого рассчитывается скорость реакции, выбрали метан. Обнаружено, что в данных условиях происходит полное окисление метана, при этом продуктами реакции являются углекислый газ и вода, примесей монооксида в конечной смеси обнаружено не было. На рис. 1 представлены результаты измерений каталитической активности при использовании оксидов $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiMoO}_6$ в качестве катализатора окисления метана.

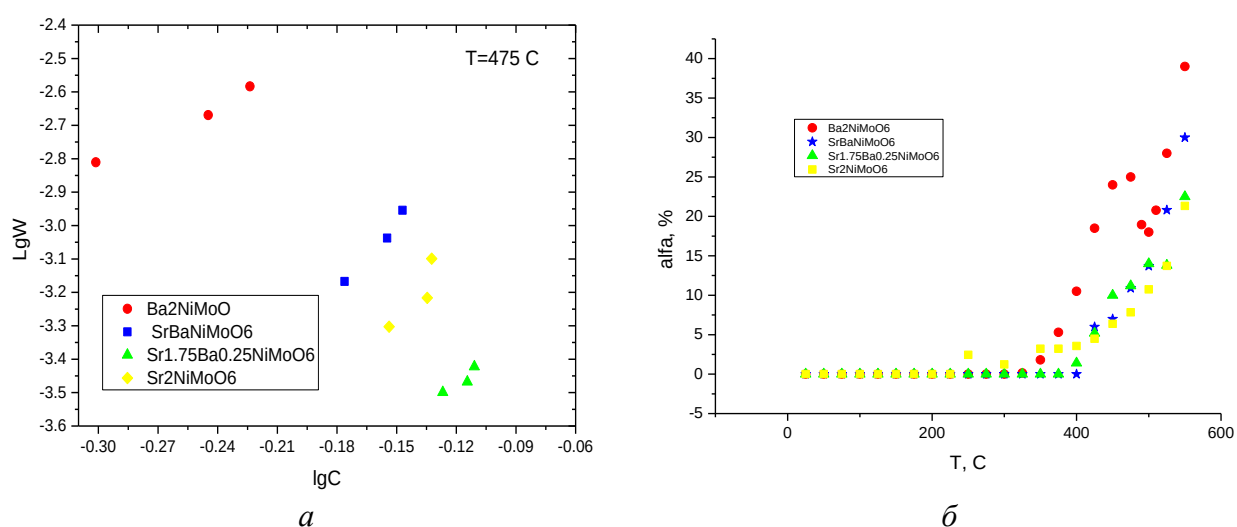


Рис.1. Зависимости скорости реакции окисления метана от его концентрации (а), температурные зависимости степени превращения метана (б)

По результатам работы сделан вывод о том, что каталитическая активность исследуемых сложнооксидных материалов увеличивается в ряду: $\text{Sr}_{1.75}\text{Ba}_{0.25}\text{NiMoO}_6 > \text{Sr}_2\text{NiMoO}_6 > \text{SrBaNiMoO}_6 > \text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$.

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки России.

Список литературы

1. Marrero-López D. High temperature phase transition in SOFC anodes based on $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ / D. Marrero-López, J. Penã-Martínez, J. C. Ruiz-Morales // J. Solid State Chem. 2009. Vol. 182. P. 1027–1034.
2. Goodenough J. Alternative anode materials for solid oxide fuel cells / J. Goodenough, Y.H. Huang // J. Power Sources. 2007. Vol. 173. P. 1–10.
3. Lussier A. Mechanism for SOFC anode degradation from hydrogen sulfide exposure / A. Lussier, S. Sofie, J. Dvorak, Y. U. Idzerda // J. Hydrogen Energy. 2008. Vol. 33. P. 3945–3951.

УДК 541.64:546.36

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРОВ ДЛЯ СОРБЦИИ ЦЕЗИЯ

Царенко Надежда Александровна, канд. хим. наук, вед. науч. сотр., АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», ЦКП ИАЦ, 115409, Россия, г. Москва, Каширское шоссе, 33, E-mail: nadatsar@gmail.com

Стрельникова Александра Михайловна, аспирант, мл. науч. сотр., АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», ЦКП ИАЦ, 115409, Россия, г. Москва, Каширское шоссе, 33, E-mail: aleksandra171288@mail.ru

Ананьев Алексей Владиленович, д-р хим. наук, первый заместитель директора по науке, АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», 115409, Россия, г. Москва, Каширское шоссе, 33, E-mail: ananievav@vniht.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью поиска эффективных методов извлечения цезия из растворов для решения задач в атомной промышленности и аналитической химии.

Цель работы: заключалась в получении новых органических материалов, содержащих макроциклические полиэфиры (краун-эфиры) и изучении их сорбционных свойств по отношению к цезию.

Методы исследования: органический синтез, ИК-Фурье спектроскопия, атомно-абсорбционная спектрометрия, сорбция.

В результате исследований синтезированы новые твердые экстрагенты, представляющие собой сверхсшитый полистирол, содержащий различные бензопроизводные краун-эфиров. Для контроля процесса получения твердых экстрагентов использован метод ИК-Фурье спектроскопии. Исследованы сорбционные свойства на примере извлечения цезия из кислых растворов. В работе изучено влияние на процесс сорбции типа матрицы, структуры краун-эфира, вида и концентрации кислоты.

Ключевые слова: твердые экстрагенты, краун-эфиры, цезий, сорбция.

INVESTIGATION OF SOLID EXTRACTANTS CONTAINING CROWN ETHERS FOR THE SORPTION OF CESIUM

Nadezhda A. Tsarenko, Ph.D., Leading Researcher, JSC “Scientific-research institute of chemical technology” 33, Kashirskoe shosse, Moscow, 115409, Russia, E-mail: nadatsar@gmail.com

Aleksandra M. Strelnikova, postgraduate student, JSC “Scientific-research institute of chemical technology”, 33, Kashirskoe shosse, Moscow, 115409, Russia, E-mail: aleksandra171288@mail.ru

Aleksey V. Ananiev, D.Sc., Deputy Director of Science, JSC “Scientific-research institute of chemical technology”, 33, Kashirskoe shosse, Moscow, 115409, Russia, E-mail: ananievav@vniht.ru

Relevance of the work is due to necessity of searching effective methods of extraction of cesium from solutions for solving problems in the nuclear industry and analytical chemistry.

The main aim of the study is the synthesis of new organic materials containing macrocyclic polyethers (crown ethers) and the study of their sorption properties with respect to cesium.

The methods used in the study are organic synthesis, IR spectroscopy, atomic absorption spectrometry, sorption.

The results new solid extractants containing various benzo crown ether are synthesized. IR spectroscopy is used for control of the process of obtaining solid extractants. Sorption properties of solid extractants are studied for the example of extraction of cesium from acidic solutions. The influence of matrix type, the crown ether structure, type and concentration of acid on the adsorption process was investigated.

Key words: solid extractants, crown ethers, cesium, sorption.

Макроциклические полиэфиры (краун-эфиры) благодаря своим уникальным комплексообразующим свойствам находят применения в различных областях науки и техники, прежде всего в качестве экстрагентов для извлечения и разделения близких по свойствам элементов [1]. В данной работе исследованы твердые экстрагенты (твэксы), содержащие в качестве активного вещества краун-эфиры. Твэксы являются перспективными материалами, сочетающими достоинства сорбентов и экстрагентов, и представляют собой пористые матрицы с нековалентно закрепленными на них органическими соединениями [2]. Существует два основных направления синтеза твердых экстрагентов: полимеризация мономеров в присутствии экстрагента и импрегнирование активного соединения в уже готовую матрицу [2, 3].

В настоящей работе нами исследованы методы получения твердых экстрагентов, содержащих бензопроизводные краун-эфиров, путем введения макроциклических полиэфиров в пористую инертную органическую матрицу. Предложены усовершенствованные способы синтеза твэксов на основе дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6), дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7), дибензо-24-краун-8 (ДБ24К8), 4,4'(5')-ди-трет-бутилдибензо-18-краун-6 (ДТБДБ18К6). В качестве матрицы использованы различные модификации сверхсшитого полистирола (производство компании «Purolite»). Экспериментальная часть исследований проводилась на современном оборудовании Центра коллективного пользования Испытательный аналитический центр ОАО «ВНИИХТ». Для контроля процесса получения твердых экстрагентов использован метод ИК-Фурье спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS 50 с встроенной приставкой НПВО с алмазным кристаллом фирмы «Thermo Scientific»).

Сорбционные свойства полученных твэксов исследованы на примере извлечения цезия из кислых растворов. Ранее нами было показано [4], что дибензопроизводные краун-эфиры являются эффективными и селективными экстрагентами для выделения цезия. Изучено влияние на процесс сорбции типа матрицы, структуры краун-эфира, вида и концентрации кислоты. Исходные и равновесные концентрации металла в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе АА – 240FS («Varian»). В результате проведенных исследований установлено, что твэксы на основе дибензопроизводных краун-эфиров эффективно извлекают цезий из азотнокислых растворов. Наилучшие показатели наблюдаются при применении в качестве активной фазы ДТБДБ18К6 и ДБ21К7.

Следует отметить, что твердые экстрагенты на основе краун-эфиров можно рассматривать как полифункциональные материалы. Они могут быть использованы в качестве сорбентов в гидрометаллургических процессах, в радиохимии, аналитической химии. Кроме того данные материалы можно применять и в других областях, например в качестве катализаторов фазового переноса в процессах синтеза органических соединений.

Список литературы

1. Нестеров С. В. Краун-эфиры в радиохимии. Достижения и перспективы // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 9. С. 840–855.

2. Моходоева О. Б. Твердофазные экстрагенты для концентрирования и разделения радионуклидов. Новые возможности / О. Б. Моходоева, Г. В. Мясоедова, Е. А. Захарченко // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 1. С. 34–41.
3. Ягодин Г. А. Твердые экстрагенты и применение их для извлечения металлов / Г. А. Ягодин, В. И. Савельева, Г. Н. Киреева, И. Д. Покидышева, Ю. Ф. Коровин // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 1984. Т. 27, № 10. С. 1179–1184.
4. Стрельникова А. М. Экстракционный способ извлечения радионуклидов цезия и стронция из ЖРО / А. М. Стрельникова, Н. А. Царенко, А. В. Егоров, А. В. Ананьев // Тезисы V международной школы-конференции молодых атомщиков Сибири. 2014. С. 38.

References

1. Nesterov S.V. Kraun-efiry v radiokhimii. Dostizheniya i perspektivy // Uspekhi khimii. 2000. T. 69, No 9. S. 840–855.
2. Mokhodoeva O. B. Tverdogaznye ekstragenty dlya kontsentrirvaniya i razdeleniya radionuklidov. Novye vozmozhnosti / O. B. Mokhodoeva, G. V. Myasoedova, E. A. Zakharchenko // Radiokhimiya. 2011. T. 53, No 1. S. 34–41.
3. Yagodin G. A. Tverdye ekstragenty i primeneniye ikh dlya izvlecheniya metallov / G. A. Yagodin, V. I. Saveleva, G. N. Kireeva, I. D. Pokidysheva, Yu. F. Korovin // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. 1984. T. 27, No 10. S. 1179–1184.
4. Strelnikova A. M. Ekstraktsionnyy sposob izvlecheniya radionuklidov theziya i strontsiya iz ZhRO / A. M. Strelnikova, N. A. Tsarenko, A. V. Egorov, A. V. Ananayev // Tezisy V mezhdunarodnoy shkoly-konferentsii molodykh atomshchikov Sibiri. 2014. S. 38.

УДК 535.343; 546.776

ЛЮМИНОФОРЫ КРАСНОГО И ЗЕЛЕННОГО СВЕЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ, АКТИВИРОВАННОЙ ИОНАМИ Eu^{3+} И Tb^{3+}

Цыретарова Сэсэг Юрьевна, аспирант Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, 670047, Россия, г. Улан-Удэ,
ул. Сахьяновой, 6, E-mail.ru: tsyretarova@inbox.ru

Кожевникова Нина Михайловна, д-р хим. наук, профессор, вед. науч. сотр. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, 670047, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, E-mail.ru: nicas@binm.bsnet.ru

Еремينا Нина Степановна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Научно-исследовательской лаборатории химии редкоземельных элементов, Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: n_eremina51@mail.ru

Разработка новых люминесцентных материалов, перспективных для использования в источниках света, устройствах отображения информации и других приборах является одной из актуальных задач современного материаловедения. В последнее время большое внимание уделяется люминесцентным стеклокристаллическим материалам, которые сочетают функциональные свойства кристаллитов, заключенных в стеклообразной матрице, с технологическими преимуществами синтеза стекол. Наиболее распространенным способом получения композитов является отжиг стеклообразных образцов с введением в расплав заранее синтезированной мелкодисперсной кристаллической фазы, обладающей требуемыми функциональными характеристиками и позволяющим синтезировать образцы, отличающиеся тонкой зернистостью, отсутствием пор и дефектов.

Представляет интерес изучение группы сложных оксидных соединений с редкоземельными элементами (РЗЭ) – тройных молибдатов, кристаллизующихся в структуре типа насикон, шеелит. Наличие трех катионов в структурном типе дает возможность не только задавать, но и тонко изменять физико-химические характеристики. Постоянно возрастающий интерес к использованию сложных молибдатов в электронной и лазерной технике обусловлен сочетанием у них термической и химической устойчивости, низкого коэффициента термического расширения, высокой ионной проводимостью.

Наиболее подходящими матрицами для РЗЭ являются стекла, содержащие оксиды тяжелых металлов, в частности Bi_2O_3 , Lu_2O_3 . Такие стекла обладают высокими значениями плотности, показателя преломления, широкой областью прозрачности в видимом и ИК-диапазонах. Стекла на основе B_2O_3 , SiO_2 , оксидов щелочно-

земельных и редкоземельных элементов характеризуются широкими областями стеклообразования и имеют низкие температуры синтеза. Вместе с тем, они обладают высокой механической и химической стабильностью, характерной для оксидов [1, 2].

Целью работы явилось получение стеклокерамики на основе боросиликатного стекла и тройного молибдата $\text{NaMg}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_5$, легированного Eu^{3+} , Tb^{3+} , и исследование их люминесцентных свойств.

Основные методы исследования: рентгенофазовый анализ (РФА), дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК), спектрально-люминесцентный анализ. В ходе выполнения данной работы получены люминофоры, обладающие эффективной красной и зеленой люминесценцией.

Ключевые слова: оксидная стеклокерамика, люминофоры, ионы европия, тербия.

RED AND GREEN PHOSPHORS BASED ON OXIDE GLASS-CERAMICS DOPED WITH Eu^{3+} AND Tb^{3+}

Seseg Yu. Tsyretarova, postgraduate student, Baikal Institute of Nature Management
Siberian branch of the Russian Academy of sciences, 6, Sakhyanovoy Street, Ulan-Ude, 670047, Russia,
E-mail.ru: tsyretarova@inbox.ru

Nina M. Kozhevnikova, D.Sc., Professor, Leading Researcher of Laboratory of oxide systems, Baikal
Institute of Nature Management Siberian branch of the Russian Academy of sciences, 6, Sakhyanovoy
Street, Ulan-Ude, 670047, Russia, E-mail.ru: nicas@binm.bscnet.ru

Nina S. Eremina, Ph.D., Senior Research of Fellow Research Laboratory of chemistry of rare earth
elements, National Research Tomsk State University, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050,
Russia, E-mail: n_eremina51@mail.ru

Development of new fluorescent materials are promising for use in light sources, display devices and other devices is one of the urgent tasks of modern materials. Recently, much attention is paid to the luminescent glass ceramic materials that combine the functional properties of the crystallites enclosed in a glassy matrix with the technological advantages of the synthesis of glasses. The most common method of producing composites is a joke vitreous samples with the introduction of the melt pre-synthesized fine crystalline phase having the desired functional characteristics and allows to synthesize samples differing fine grit, lack of pores and defects.

Is interesting to study a group of complex oxide compounds with rare earth elements (REE) – triple molybdates, crystallizing in the structure type nasikon, scheelite. The presence of three cations in a structural type not only allows to set, but subtly alter the physico-chemical characteristics. Growing interest in the use of sophisticated electronic and molybdates in laser technology have caused a combination of thermal and chemical stability, low coefficient of thermal expansion, high ionic conductivity.

The most suitable matrix for REE are glasses containing heavy metal oxides, such as Bi_2O_3 , Lu_2O_3 . These glasses have high values of density, refractive index, a broad area of transparency in the visible and infrared ranges. Based glass B_2O_3 , SiO_2 , oxides of alkaline earth and rare earth elements characterized by wide fields of glass and have a low synthesis temperature. However, they have high mechanical and chemical stability, characteristic of oxide [1, 2].

The main aim of the work was to obtain glass-ceramics based on borosilicate glass and triple molybdate $\text{NaMg}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_5$ doped with Eu^{3+} , Tb^{3+} and the study of their luminescence properties.

Basic research methods: X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), the spectral-luminescent analysis. In the course of this work were obtained phosphors that have efficient red and green luminescence.

Key words: oxide glass ceramics, phosphors, europium ions, terbium.

В работе использовано стекло состава (масс.%) 8SiO_2 , $20\text{B}_2\text{O}_3$, $5\text{Lu}_2\text{O}_3$, $31\text{Bi}_2\text{O}_3$, 36ZnO . Для получения стекла применяли соответствующие оксиды и H_3BO_3 . Синтез стекол проводили в закрытых керамических тиглях в интервале температур $400\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ с гомогенизацией через каждые $10\text{--}20$ ч. Во избежание потерь при разложении борной кислоты, шихту предварительно отжигали при $250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Для обеспечения гомогенности расплав выдерживали при $850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Образцы стекол дополнительно отжигали при $300\text{ }^\circ\text{C}$ (40 ч.) для снятия напряжений.

Кристаллической фазой, введенной в матрицу стекла, является тройной молибдат $\text{NaMg}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_5$, принадлежащий к новому структурному типу и кристаллизующийся в триклинной сингонии (пр.гр. $P\bar{1}$, $Z = 6$). Исходными компонентами для синтеза $\text{NaMg}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_5$ служили предварительно полученные твердофазным способом средние молибдаты Na_2MoO_4 , MgMoO_4 , $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ из Na_2CO_3 , MgO , Sc_2O_3 и MoO_3 в интервале

температур 400–650 °С с многократными промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Оксиды Eu_2O_3 и Tb_4O_7 вводили в тройной молибдат с концентрацией 1–6 мол. %. Используемые в работе реактивы имели квалификацию «х.ч», «ч.д.а.», оксиды РЗЭ – «ос.ч.» с содержанием основного компонента 99,99%.

Для получения стеклокерамики смешивали активированную ионами РЗЭ кристаллическую фазу со стеклом в соотношении один к одному, затем проводили термический отжиг в трех температурных интервалах 400–500, 600–700, 800–900 °С.

По данным РФА полученный образец $\text{NaMg}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_5$ является однофазным и изоструктурен тройному молибдату $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$, структура которого представляет собой трехмерный каркас из MoO_4 –тетраэдров и $\text{Mg}(\text{In})\text{O}_6$ –октаэдров. В каркасе образуются замкнутые достаточно крупные полости, в которых размещаются атомы Na. Атомы Mg и In статистически распределены по 4 октаэдрическим позициям. Отличительной чертой данной структуры является наличие фрагментов из сдвоенных октаэдров и четырех октаэдров, образующих плоскую группу – плоский четырехугольник [3]. Параметры элементарной ячейки были определены с помощью программы «Рентген»: $a = 6,949(2) \text{ \AA}$; $b = 17,588(5) \text{ \AA}$; $c = 6,859(1) \text{ \AA}$. Плавится $\text{NaMg}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_5$ инконгруэнтно при 960 °С, не претерпевая полиморфных превращений.

Для синтезированных образцов были измерены спектры возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) и спектры фотолюминесценции.

Спектры возбуждения ФЛ стеклокерамики, легированной Eu^{3+} , состоят из коротковолновой полосы, природу которой авторы работы [4] объясняют переходом с переносом заряда от иона кислорода к иону европия, и полос в области 350–500 нм, связанных с внутриконтинуальными f–f переходами иона Eu. При возбуждении образцов излучением с длиной волны 394 нм в спектрах фотолюминесценции стекол наблюдается пять узких полос, которые являются типичными для собственной люминесценции ионов европия, и соответствуют излучательным переходам $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$). Наиболее интенсивная ФЛ, обусловленная переходом $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, наблюдается в красной области на длине волны 614 нм.

В спектрах возбуждения ФЛ образцов стеклокерамики, легированной оксидом тербия, имеется широкая коротковолновая полоса, которая может быть обусловлена переносом энергии возбуждения к иону тербия [5]. При возбуждении образцов излучением с длиной волны 358 нм в спектре ФЛ наблюдаются характерные для иона Tb^{3+} полосы с максимумами на 490, 548, 620, 650, 685, нм, обусловленные переходами с нижнего возбужденного уровня $^5\text{D}_4$ на уровни $^7\text{F}_j$ ($j = 6, 5, 4, 3, 2$). Наиболее интенсивная полоса имеет максимум на 548 нм и обеспечивает основной вклад в яркую зеленую люминесценцию этого иона.

Таким образом, методом твердофазных реакций синтезирован тройной молибдат $\text{NaMg}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_5$, легированный ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} . На его основе с добавлением боросиликатного стекла получена люминесцентная стеклокерамика, обладающая интенсивной фотолюминесценцией в красной и зеленой области спектра.

Поддержка данного проекта осуществлена в рамках благотворительной деятельности, на средства, предоставленные Фондом Михаила Прохорова

Список литературы

1. Дмитрук Л.Н., Петрова О.Б., Попов А.В., Шукшин В.Е. Синтез и исследование прозрачной стеклокерамики на основе боратов РЗЭ // Труды ИОФ РАН. 2008. Т. 64. С. 49–65.
2. Egorysheva A.V. Effect of Eu_2O_3 doping on the crystallization behavior of $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses. / A.V.Egorysheva, V.D.Volodin, V.M.Skorikov, I.V.Berezovskaya, E.V.Zubar', T.Milenov, P.Rafailov // Inorgan. Mater. 2012. Vol. 48, № 9. P. 948–952.
3. Клевцова Р.Ф. Синтез и кристаллоструктурное исследование тройного молибдата $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$ / Р.Ф. Клевцова, А.Д. Васильев, Н.М. Кожевникова, Л.А. Глинская, А.И. Круглик, И.Ю. Котова // Журнал структурной химии. 1993. Т. 34, № 5. С. 147–151.

4. Chongfeng Guo. Synthesis, characterization and luminescent properties of novel red emitting phosphor $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La, Gd and Y}$) for white light-emitting diodes / Chongfeng Guo, Fei Gao, Lifang Liang, Byung Chun Choi, Jung-Hyun Jeong. // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 479. P. 607–612.
5. Белобелецкая М.В., Стеблевская Н.И., Медков М.А. Люминофоры красного и зеленого свечения на основе оксидов, окисульфидов и фосфатов РЗЭ // Вестник ДВО РАН. 2013. № 5. С. 33–38.

References

1. Dmitruk L.N., Petrova O.B., Popov A.V., Shukshin V.E. Sintez i issledovanie prozrachnoj steklokeramiki na osnove boratov RZ'E // *Trudy IOF RAN.* 2008. T. 64. S. 49–65.
2. Egorysheva A.V. Effect of Eu_2O_3 doping on the crystallization behavior of $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses./ A.V.Egorysheva, V.D.Volodin, V.M.Skorikov, I.V.Berezovskaya, E.V.Zubar', T.Milenov, P.Rafailov // *Inorgan. Mater.* 2012. Vol. 48, No 9. P. 948–952.
3. Klevcova R.F. Sintez i kristallostrukturnoe issledovanie trojnogo molibdata $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$ / R.F.Klevcova, A.D.Vasil'ev, K.N.M.ozhevnikova, L.A.Glinskaya, A.I.Kruglik, I.Yu.Kotova // *Zhurnal strukturnoj himii.* 1993. T. 34, No 5. S. 147–151.
4. Chongfeng Guo. Synthesis, characterization and luminescent properties of novel red emitting phosphor $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La, Gd and Y}$) for white light-emitting diodes / Chongfeng Guo, Fei Gao, Lifang Liang, Byung Chun Choi, Jung-Hyun Jeong. // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 479. P. 607–612.
5. Belobeleckaya M.V., Steblevskaya N.I., Medkov M.A. Lyuminofovy krasnogo i zelenogo svecheniya na osnove oksidov, oksisul'fidov i fosfatov RZ'E // *Vestnik DVO RAN.* 2013. No 5. S. 33–38.

PREPARATION OF VANADIUM-DOPED TITANIUM DIOXIDE NEUTRAL SOL AND ITS PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS UNDER LIGHT IRRADIATION

Yu-Wen Chen, Professor of Chemical Engineering Department, National Central University, Zhong-Li 32001, Taiwan, E-mail: ywchen@cc.ncu.edu.tw

Jyh-Ying Chang and Benjawan Moongraksathum, students of Chemical Engineering Department, National Central University, Zhong-Li 32001, Taiwan

A sol-gel method was used to prepare V-doped TiO_2 sol. The sols with various contents of V were used to prepared thin films on glass substrate by dip-coating method. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, transmission electron microscope, high resolution transmission electron microscope (HRTEM), and UV-vis spectroscopy. The photocatalytic activities of the V- TiO_2 thin films were investigated by the degradation of methylene blue under UV light irradiation. The as-prepared V- TiO_2 sol was neutral and showed high stability of nanoparticles suspended in the sol without any surfactant. The shape of particle was rhombus, and possessed high aspect ratio. In addition, the obtained V- TiO_2 particles were in anatase and nanoscale, so they do not need annealing process to form crystals after coating on the substrate. V doping can produce more photogenerated electrons and holes, which improved the photocatalytic activity. However, overdoes V in TiO_2 would lead to form the recombination centers as well. The optimum $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{TiO}_2$ weight ratio in starting materials was 3%.

Key words: sol-gel growth, thin films, nano-structure, coatings, semiconductor.

Introduction

Heterogeneous photocatalysts has been applied extensively on various kinds of application. TiO_2 , with energy gap of 3.2 eV (anatase phase) is the most widely studied photocatalytic materials because of its strong oxidizing abilities, stability, nontoxicity, and low cost. However, TiO_2 displays its photoactivity only under ultraviolet (UV) light irradiation with its wide band-gap of TiO_2 (3.2 eV) which means that it can be stimulated only by the wavelength below 388 nm. As a result, only about 3–5% of solar energy on the earth's surface can be utilized and is therefore limit the practical applications.¹ Liu et al.² dried the as-prepared sols to obtained V-doped TiO_2 powders, which had problems related to separation and aggregation. Since TiO_2 powder has problems of separation and

aggregation and is difficult to recycle, it cannot be used in industrial waste water treatment. Thin film photocatalyst deposited on appropriate substrate can be easily recovered and reused.

In this study, we aimed to develop a synthesis method of V-doped TiO_2 hydrosols with different compositions, which possess high photocatalytic activity. In this study, vanadium precursor (NH_4VO_3) was added into TiO_2 sol during the heating process to obtain V- TiO_2 sol which was further coated on glass substrate by dip-coating method.

Experimental

V-doped TiO_2 sols were prepared by the sol-gel method³. The procedure of preparing TiO_2 and V-doped TiO_2 sols was as follows. TiCl_4 was slowly added into 1 M HCl aqueous solution under stirring, and kept in ice bath. NH_4OH was then added slowly to form $\text{Ti}(\text{OH})_4$. The pH value of the solution was adjusted to ~ 8 . After aging and stirring for a period of time, $\text{Ti}(\text{OH})_4$ gel was filtered and washed with distilled water several times until no chloride ion was detected. The gel was dispersed in distilled water. 30 wt. % H_2O_2 was added to the solution to oxidize the gel to form titanium peroxide. NH_4VO_3 was added at the same time. This solution was heated at 95°C for 12 h under magnetic stirring. After the heat treatment, a light yellow transparent V- TiO_2 sol was obtained. The preparation conditions of this study were as following: the mole ratio of H_2O_2 : TiO_2 was 6: 1 and the weight ratio of NH_4VO_3 : TiO_2 was 1: 100, 2: 100, 3: 100, and 4: 100, which denoted as VT1, VT2, VT3, and VT4, respectively. All samples were then dip-coated on the glass substrate several times in order to obtain the thickness of 1 μm . Methylene blue destruction was also tested under UVC light irradiation.

Results and Discussion

The as-prepared sols were stable suspension sol without adding surfactant, and they are neutral with pH values maintained at about 7–8. These neutral sols could be coated on any kind of substrates without corrosion. Furthermore, it does not need to calcine at high temperature because the synthesized particles dispersed in sols are originally in anatase phase as investigated by HRTEM (see Fig. 1). It can be seen that the morphology of pure TiO_2 is rhombus shape with the long-axis of 20–40 nm, and the short-axis of 5–10 nm. However, V-doped TiO_2 particles exhibit irregular spherical shape with particle size ranging from 10 to 30 nm, and no vanadium oxide compounds were detected in HRTEM photos, as confirmed by SAED. This confirms that V ions were incorporated in TiO_2 lattice. The HRTEM pattern as illustrated in Fig. 1d shows the lattice space of 0.347 nm with consistent of (101) belonging to TiO_2 anatase plane. One can conclude that doping V in TiO_2 changed the morphology of particles.

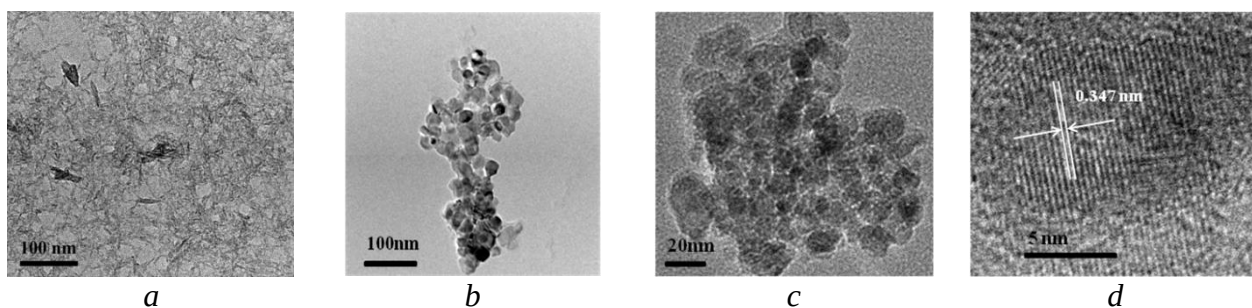


Fig. 1. HRTEM images of (a) TiO_2 , (b) VT1, (c) VT2 particles showing the morphology dispersed in sol prepared at the heating temperature of 95°C for 12 h, and (d) HRTEM images of VT2 particles showing the lattice spacing of 0,347 nm corresponding to the anatase plane of (101)

The as-prepared sols were dried at 60°C for several days to obtain the powder samples. Their XRD patterns are shown in Figure 2. The diffraction peaks at $2\theta = 25.3^\circ$, 37.7° , 48.1° , 53.8° , and 62.7° of all the samples are indexed to (101), (004), (200), (105) and (204) planes of anatase of TiO_2 (JCPDS card 78–2486). No anatase-to-rutile phase transformation was observed.^{4,5} In addition, no characteristic peak of vanadium oxide (V_2O_5 and V_2O_4) was detected indicating that there is no vanadium oxide phase precipitation on TiO_2 surface after the heat treatment was applied.⁵ implying

that V ions were incorporated into TiO_2 lattice or V oxides were highly dispersed with very small particles (4 nm).

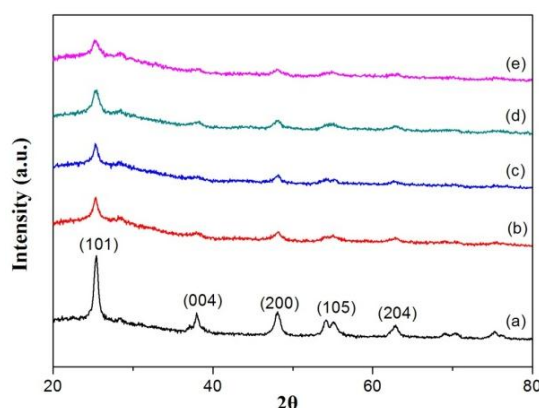


Fig. 2. XRD patterns of (a) TiO_2 , (b) VT1, (c) VT2, (d) VT3, and (e) VT4 samples after calcination

The result of photocatalytic activity under UV light irradiation is shown in Fig. 3, it can be seen that the photocatalytic activity of V-doped TiO_2 has a significantly improvement compared to pure TiO_2 . However, the photocatalytic activity of V-doped TiO_2 rapidly decreased when the doped concentration was more than 4 %. At high dopant concentration, the photoinduced e^- or h^+ could recombine before migrating to the surface, resulting in lower photocatalytic activity. Based on the results, VT3 film showed the highest photocatalytic activities under UV light irradiation among all catalysts, and represented an optimum V-doped concentration in photodegradation of MB.

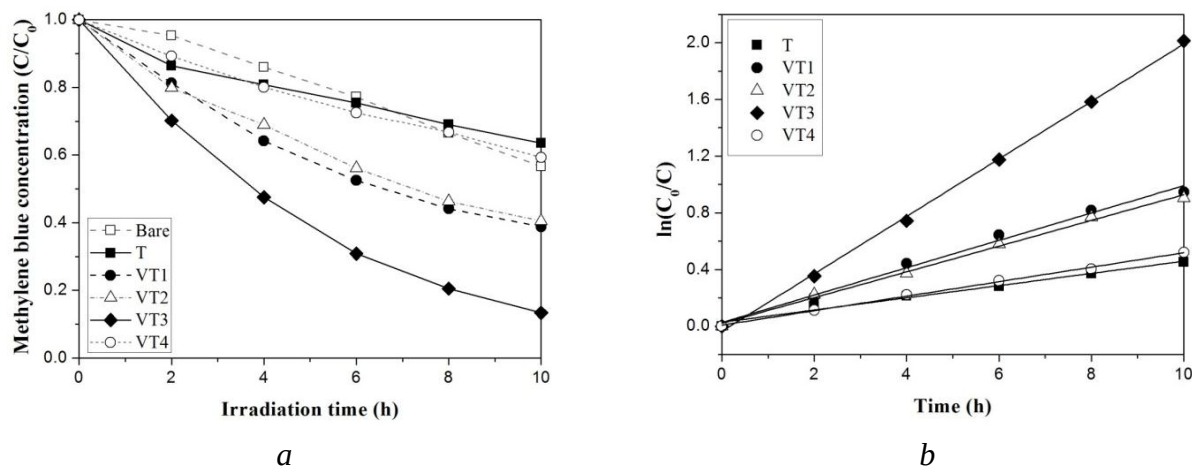


Fig. 3. Photocatalytic degradation of methylene blue under UV light irradiation by plotting (a) C/C_0 vs time (h) and (b) $\ln(C_0/C)$ vs time (h)

References

1. C.M. Teh, A.R. Mohamed. Roles of Titanium Dioxide and Ion-doped Titanium Dioxide on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants (Phenolic Compounds and Dyes) in Aqueous Solutions: A Review // *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. 1648–1660.
2. Liu B. Low Temperature Fabrication of V-doped TiO_2 Nanoparticles, Structure and Photocatalytic Studies/ B. Liu, X. Wang, G. Cai, L. Wen, Y. Song, X. Zhao // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 169. P. 1112–1118.
3. Sasirekha N. Synthesis of TiO_2 Sol in a Neutral Solution Using TiCl_4 as a Precursor and H_2O_2 as an Oxidizing Agent / N. Sasirekha, B. Rajesh, Y.W. Chen // *Thin Solid Films.* 2009. Vol. 518. P. 43–48.
4. Yang X. Highly Visible-light Active C- and V-doped TiO_2 for Degradation of Acetaldehyde / X. Yang, C. Cao, K. Hohn, L. Erickson, R. Maghirang, D. Hamal, K. Klabunde. // *J. Catal.* 2007. Vol. 252. P. 296–302.
5. Enkhtuvshin D. Photoelectrochemical Properties of the Sol-Gel Derived $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ Thin Film Electrode / D. Enkhtuvshin, M. Takahashi, G. Zhao, T. Yoko. // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2001. Vol. 109 P. 667–671.

УДК 546-386

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ БИЯДЕРНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Черкасова Татьяна Григорьевна, д-р хим. наук, директор Института химических и нефтегазовых технологий, Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, E-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Черкасова Елизавета Викторовна, канд. хим. наук, доцент кафедры химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов Института химических и нефтегазовых технологий, Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, E-mail: cherkasovaliza@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения и исследования новых материалов.

Цель работы: изучение кристаллических структур биядерных комплексов лантаноидов.

Методы исследования: химический, ИК-спектроскопический, рентгеноструктурный анализы.

Результаты: определены составы, строение и кристаллические структуры новых биядерных комплексов.

Ключевые слова: биядерные комплексы, редкоземельные металлы, составы, кристаллические структуры.

CRUSTAL STRUCTURES OF BINUCLEAR COORDINATION COMPOUNDS OF RARE-EARTH METALS

Tatyana G. Cherkasova, D.Sc., director, Institute of Chemical and Oil-Gaz Technologies, Kuzbass State Technical University name of T.F. Gorbachev, 28, Vesennyaya Street, Kemerovo, 650000, Russia, E-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Elizaveta V. Cherkasova, Ph.D., Associate Professor of Department of Chemistry, Technology Inorganic Substances and Nanomaterials, Kuzbass State Technical University name of T.F. Gorbachev, 28, Vesennyaya Street, Kemerovo, 650000, Russia, E-mail: cherkasovaliza@mail.ru

Relevance of the work explain of necessity preparation and exploration of new materials.

The main aim of the study: exploration of crustal structures of binuclear complexes of rare-earth elements.

The methods used in the study: chemical, IR-spectroscopy, X-ray diffraction analysis.

The results: explained compositions, structure and crystal structures of new binuclear complexes.

Ключевые слова: биядерные комплексы, редкоземельные металлы, составы, кристаллические структуры.

Key words: binuclear complexes, rare-earth metals, compositions, crystal structures.

Биядерные координационные соединения-двойные комплексные соединения (ДКС)– с органическими и неорганическими лигандами являются перспективными прекурсорами разнообразных функциональных материалов и нанокомпозитов [1]. При термоллизе ДКС на воздухе образуются смешанные наноразмерные оксидные порошки, причем процесс протекает при относительно низкой температуре, что делает такой способ получения керамических наноматериалов экономически привлекательным [2–5]. Гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов с органическими лигандами диметилсульфоксидом и диметилформамидом проявляют обратимые термохромные свойства и могут быть использованы в термоиндикаторных устройствах [6]. В продолжение исследований ДКС синтезированы вещества с азотсодержащими органическими лигандами-гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов(III) с никотиновой кислотой и ϵ -капролактамом. Соединения изучены методами химического и ИК-спектроскопического анализов, определена их кристаллическая структура.

Прямой синтез ДКС осуществлен смешиванием умеренно концентрированных водных растворов исходных компонентов в интервале pH 4–6. При этом выпадали мелкокристаллические осадки бледно-сиреневого цвета. Вещества отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выходы составили 65 %.

ИК-спектры, записанные на ИК Фурье спектрометре Cary 630 FTIR фирмы Agilent в интервале $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в матрице KBr, характеризуют изотиоцианатную группу в анионах, координацию органических лигандов через атомы кислорода в катионах, а также наличие координированных и сольватированных молекул воды в комплексах с HnIC.

Строение соединений установлено методом РСА монокристаллов. Измерения для ДКС с HnIC проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре SuperNova (Agilent Technologies) при температуре 123,0 К с использованием излучения медного анода (источник Supernova Cu, $\lambda = 1,54178\text{ Å}$), для ДКС с CrI – на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8Apeh при температуре 150,0 К с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073\text{ Å}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов до $2\theta = 50,0^\circ$.

Полученные ДКС имеют составы $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=1,2$ и $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$. Все ДКС ионного типа. Комплексы с CrI образуют кристаллы триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$ или моноклинные, пр. гр. $C2/c$ (рис. 1).

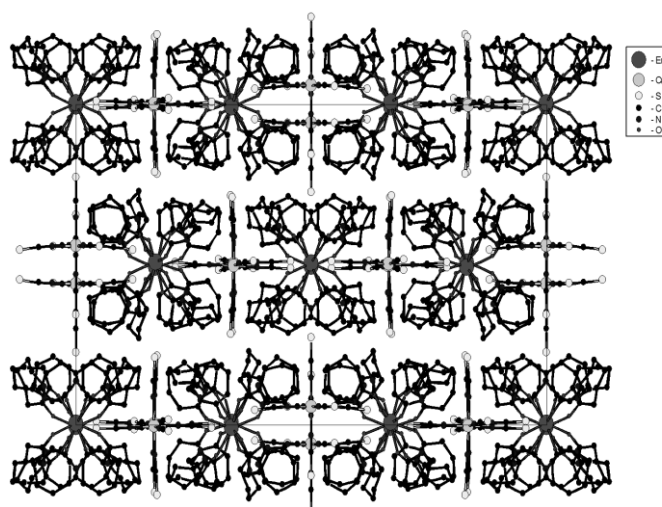


Рис.1. Общий вид структуры $[\text{Er}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$. Атомы водорода не показаны

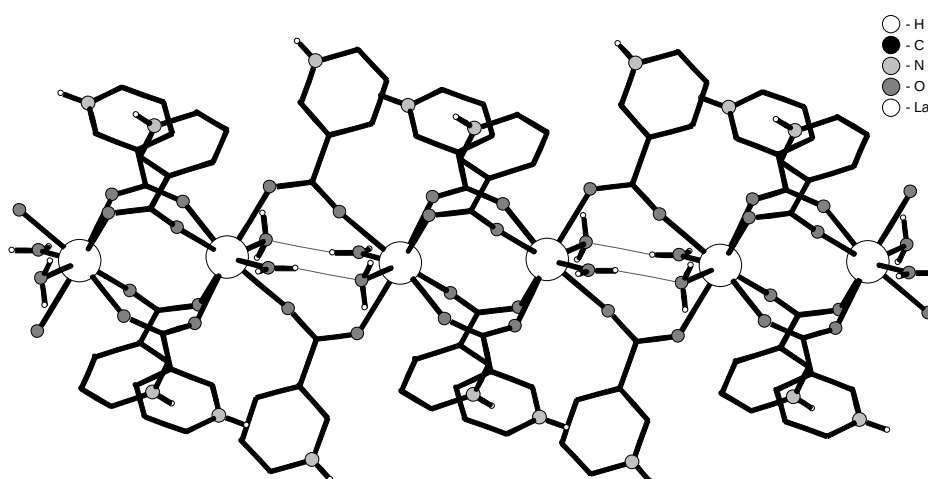


Рис. 2. Строение полимерной цепи в $[\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Внутримолекулярные водородные связи показаны пунктиром

Координационные полиэдры ионов лантаноидов(III) представляют собой искаженные квадратные антипризмы. В ДКС с Hnics катион имеет полимерное цепочечное строение за счет бидентатно-мостиковой функции молекул никотиновой кислоты вследствие имино-аминной таутомерии (рис.2). Сингония моноклинная, пр.гр. $P2_1/n$. Анион $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ во всех ДКС имеет типичное строение с октаэдрической координацией атома хрома.

Выводы:

- 1) прямым синтезом получены ДКС лантаноидов(III) с инертными гекса(изотиоцианато)хромат(III)-анионами и нейтральными органическими лигандами (Hnics , Cpl) в катионах;
- 2) ИК-спектроскопически определены способы координации лигандов;
- 3) методом РСА установлены кристаллические структуры. ДКС ионного типа, что находится в соответствии с концепцией ЖМКО, кристаллы моноклинной или триклинной сингонии. Несмотря на различную симметрию, кристаллические упаковки соединений подобны NaCl .

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания №10.782.2014К.

Список литературы

1. Помогайло А.Д. Металлокомплексы как прекурсоры самоорганизованных нанокмпозитов/А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, Г.И. Джардималиева // Российский химический журнал. 2009. Т. 53, № 1. С.140–151.
2. Печенюк С.И. Синтез и свойства двойных комплексных солей $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]_2$ / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, Д.П. Домонов, Н.Л. Михайлова // Координационная химия. 2006. Т. 32, № 8. С. 597–599.
3. Печенюк С.И. О влиянии природы аниона на процесс термоллиза двойных комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]_2$ / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, Д.Л. Рогачев, А.Т. Беляевский// Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52, № 7. С. 1110–1115.
4. Помогайло А.Д. Термоллиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокмпозитов /А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, Г.И. Джардималиева // Успехи химии. 2011. Т. 80, № 3. С. 272–285.
5. Домонов Д.П. Исследование термического разложения двойных комплексных соединений металлов первого переходного ряда: автореферат дис... канд. хим. наук, Новосибирск, 2009. 18 с.
6. Черкасова Т.Г. Термохромный эффект в гекса (изотиоцианато)хроматных(III) комплексах с нейтральными органическими лигандами / Т.Г. Черкасова, Э.С. Татаринова, В.С. Черкасов // Журнал неорганической химии. 1994. Т.39, № 9. С. 1483–1485.

References

1. Pomogajlo A.D. Metallokompleksy kak prekursor y samoorganizovannyh nanokompozitov/A.D. Pomogajlo, A.S. Rozenberg, G.I. Dzhardimalieva // Rossijskij himicheskij zhurnal. 2009. T. 53, No 1. S.140–151.
2. Pechenyuk S.I. Sintez i svoystva dvojnyh kompleksnyh solej $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ i $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]_2$ / S.I. Pechenyuk, Yu.P. Semushina, D.P. Domonov, N.L. Mihajlova // Koordinacionnaya himiya. 2006. T. 32, No 8. S. 597–599.
3. Pechenyuk S.I. O vliyaniy prirody aniona na process termoliza dvojnyh kompleksov $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]_2$ / S.I. Pechenyuk, D.P. Domonov, D.L. Rogachev, A.T. Belyaevskij// Zhurnal neorganicheskoy himii. 2007. T. 52, No 7. S. 1110–1115.
4. Pomogajlo A.D. Termoliz metallopolimerov i ih predshestvennikov kak metod polucheniya nanokompozitov /A.D. Pomogajlo, A.S. Rozenberg, G.I. Dzhardimalieva // Uspehi himii. 2011. T. 80, No 3. S. 272–285.
5. Domonov D.P. Issledovanie termicheskogo razlozheniya dvojnyh kompleksnyh soedinenij metallov pervogo perehodnogo ryada: avtoreferat dis... kand. him. nauk, Novosibirsk, 2009. 18 s.
6. Cherkasova T.G. Termohromnyj `effekt v geksa (izotiocianato)hromatnyh(III) kompleksah s nejtral'nyimi organicheskimi ligandami / T.G. Cherkasova, `E.S. Tatarinova, V.S. Cherkasov // Zhurnal neorganicheskoy himii. 1994. T.39, No 9. S. 1483–1485.

УДК 661.183.124:549.057:66.017: 549.67;547.831.1

СИНТЕЗ 2,2,4-ТРИМЕТИЛ-1,2-ДИГИДРОХИНОЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Шайхуллина Гульнур Назифулловна, студент, Башкирский государственный университет, химический факультет, 450000, Россия, г. Уфа, Заки Валиди, 32, E-mail: gulya06111992@mail.ru

Филиппова Надежда Александровна, аспирант, Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, 450075, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 141, E-mail: FNA1690@gmail.com

Григорьева Нелля Геннадьевна, д-р хим. наук, ст. науч. сотр., Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, 450075, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 141, E-mail: ngg-ink@mail.ru

Кутепов Борис Иванович, д-р хим. наук, заведующий лабораторией приготовления катализаторов, Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, 450075, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 141, E-mail: kutepoff@inbox.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки более эффективных и экологически безопасных способов синтеза хинолинов, основанных на использовании новых гетерогенно-каталитических систем.

Цель работы: заключалась в синтезе 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина взаимодействием анилина с ацетоном под действием цеолитных катализаторов различных структурных типов и мезопористых алюмосиликатов.

Методы исследования: цеолитные катализаторы охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа, адсорбционных методов, низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH_3). Мезопористые алюмосиликаты охарактеризованы с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии, ртутной порометрии, ИК-спектроскопии, ЯМР ^{27}Al , низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, термопрограммированной десорбции предварительно адсорбированного аммиака (ТПД). Анализ продуктов реакции проводили методом газо-жидкостной хроматографии, идентификацию – с помощью хромато-масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии.

Результаты: осуществлен синтез 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (МГХ) взаимодействием анилина с ацетоном под действием цеолитных катализаторов различных структурных типов и мезопористых алюмосиликатов. Установлено, что в присутствии цеолита H-Y-МММ селективность 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина достигает 68 %.

Ключевые слова: 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин, цеолиты.

SYNTHESIS OF 2,2,4-TRIMETHYL-1,2-DIGYDROQUINOLINE OVER ZEOLITE CATALYST

Gulnur N. Shaichullina, student, Bashkir State University, Chemistry Department, 32, Zaki Validi, Ufa, 450000, Russia, E-mail: gulya06111992@mail.ru

Nadezhda A. Filippova, postgraduate student, Institute of Petrochemistry and Catalysis Russian Academy of Sciences, 141, Oktyabrya Avenue, Ufa, 450075, Russia, E-mail: FNA1690@gmail.com

Nellya G. Grigor'eva, D.Sc., Senior Researcher of Institute of Petrochemistry and Catalysis RAS, Chemistry Department, 141, Oktyabrya Avenue, Ufa, 450075, Russia, E-mail: ngg-ink@mail.ru

Boris I. Kytarov, D.Sc., Head of the Laboratory, Institute of Petrochemistry and Catalysis Russian Academy of Sciences, 141, Oktyabrya avenue, Ufa, 450075, Russia, E-mail: kutepoff@inbox.ru

Relevance of the work the need to develop more efficient and environmentally friendly methods for the synthesis of quinolines, based on the use of new heterogeneous catalytic systems.

The main aim of the study: synthesis of 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline by the reaction of aniline with acetone under the action of different zeolite catalysts and mesoporous aluminosilicates.

The methods used in the study: the catalysts were characterized by the X-Ray Phase (XRP) and X-Ray Diffraction (XRD) Studies, the Low Temperature Nitrogen Adsorption, and the Temperature Programmed Desorption of ammonia (TPD NH_3). Mesoporous aluminosilicates were characterized by nitrogen gas adsorption, transmission electron microscopy (TEM), small angle X-ray scattering (SAXS), and ^{29}Si and ^{27}Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR), Temperature Programmed Desorption of ammonia. The reaction products were analyzed by means of the gas-liquid chromatography, high resolution mass spectra and NMR spectroscopy.

The results: the synthesis of 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline (MHQ) by the reaction of aniline with acetone under the action of different zeolite catalysts and mesoporous aluminosilicates.

Thus, the study of the catalytic properties of different zeolites in reaction of aniline with acetone has established H-Y-MMM zeolite to be the most active in the synthesis of MNQ; the conversion of aniline on it reaches 100%. The selectivity of MNQ it reaches 68%.

Key words: 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline, zeolites.

Производные 1,2-дигидрохинолина обладают широким спектром биологического действия: проявляют противомаларийную, противобактериальную, антидиабетическую и противовоспалительную активность. Кроме того, хинолины являются основой для получения красителей, антиоксидантов для каучуков и полиолефинов [1].

Основным способом получения хинолина является выделение его из продуктов перегонки каменноугольной смолы. В настоящее время получаемых таким образом хинолина и его производных недостаточно, чтобы удовлетворить потребность промышленности.

Классические методы синтеза хинолинов по Дебнеру-Миллеру, Комбе и Фридлендеру основаны на гетероциклизации анилина с альдегидами и кетонами под действием кислот и оснований, используемых в стехиометрическом количестве. Недостатками этих методов являются большое количество стоков, коррозионная среда.

В последние годы активно проводятся работы по использованию цеолитов в качестве катализаторов газофазной конденсации карбонильных соединений с анилином [2].

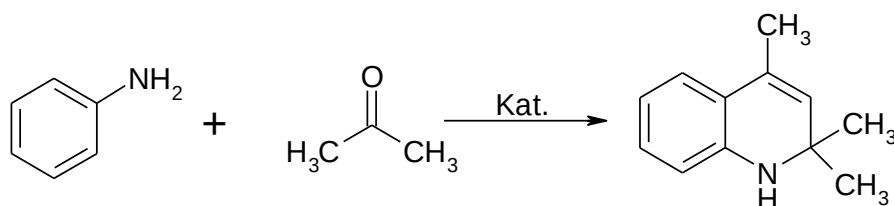
Цель работы: исследование каталитических свойств цеолитных катализаторов различных структурных типов и мезопористых алюмосиликатов в синтезе 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина взаимодействием анилина с ацетоном.

Методы исследования. В работе исследованы микропористые цеолиты H-Beta, H-ZSM-12, H-Y, H-ZSM-5, микро-мезо-макропористый цеолит H-Y-MMM и мезопористый алюмосиликат. Цеолитные катализаторы охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа, адсорбционных методов, низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммированной десорбции аммиака. Мезопористые алюмосиликаты охарактеризованы с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии, ИК-спектроскопии, ЯМР ^{27}Al , низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, ртутной порометрии, термопрограммированной десорбции предварительно адсорбированного аммиака (ТПД) [3].

Каталитический синтез 1,2-дигидрохинолина проводили в стеклянном обогреваемом реакторе с мешалкой, обратным холодильником и термометром при температуре 60–230 °C и мольном соотношении анилин : ацетон = 1 : 5. Продукты анализировали хроматографическим методом (хроматограф с ПИД, СКК, l = 25 м, фаза SE-30, температура анализа 50–280 °C с программированным нагревом 8 °C/мин).

Идентификацию продуктов осуществляли методами хромато-масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии. Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР записывали на спектрометре «Bruker AVANCE-400» с рабочей частотой для ядер ^1H 400.13 МГц, для ядер ^{13}C 100.62 МГц. Анализ ГХ–МС выполняли на приборе SHIMADZU GCMS-QP2010Plus (SPB-5 30 м × 0.25 мм, газ-носитель – гелий, температура программирования от 40 до 300 °C со скоростью 8 °C/мин, температура ионного источника 200 °C, энергия ионизации 70 эВ).

Результаты. Реакция анилина с ацетоном под действием кислотных катализаторов проходит с образованием 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (МГХ):



Установлено, что узкопористые цеолитные катализаторы (H-ZSM-12, H-ZSM-5) не проявляют каталитической активности в реакции анилина с ацетоном, конверсия анилина на них близка к нулю. На более широкопористых цеолитах (H-Beta, H-Y) конверсия анилина составляет 17 %. Наиболее активным в реакции является цеолитный катализатор H-Y-МММ. Его отличительной особенностью является комбинированная структура, в которой микропоры цеолита Y сочетаются с мезо- и макропорами, формирующимися между сростками кристаллов цеолита в процессе его синтеза. Такая структура позволяет снизить диффузионные затруднения для молекул реагентов и продуктов реакции, в результате чего конверсия анилина достигает 100 %, а выход МГХ составляет 68 %.

При исследовании влияния условий реакции показано, что с увеличением температуры (от 60 °С до 230 °С) конверсия анилина возрастает в 25 раз, а селективность образования МГХ в 7 раз (рис. 1). При этом увеличивается количество тяжелых побочных продуктов. Увеличение концентрации катализатора (10–50 %) способствует повышению конверсии реагирующих веществ, селективность образования 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина при этом увеличивается на 34 % (рис 2).

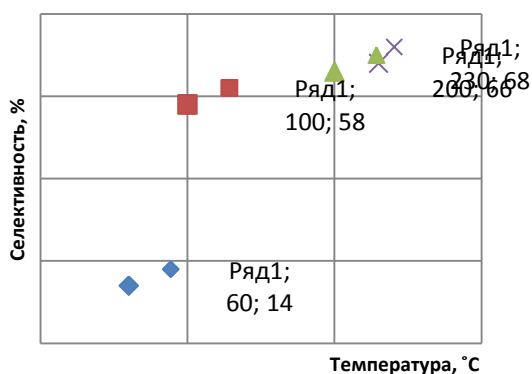


Рис. 1 Влияние температуры реакции на селективность МГХ

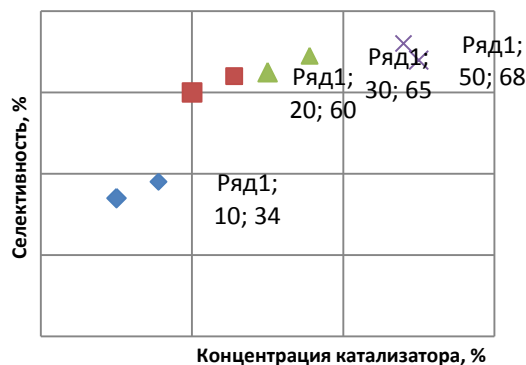


Рис. 2 Влияние концентрации катализатора на селективность МГХ

Список литературы

1. V. Mohan, N. Narender, Catal.Sci.Technol. 2012. P. 471-487.
2. J. Aguilar, A. Corma, F.V. Melo and E. Sastre, Catal. Today. 2000. Vol.55. P. 225.
3. G. Ohlmann, H.-G.Jerschewitz, G. Lischke, B. Parlitz, M. Richter and R. Eckelt. Z. Chem. 1988. Vol. 28. P. 161.

УДК 662.758.2

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВВЕДЕНИЕМ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРНОГО УГЛЕРОДА

Шамсутдинова Анастасия Нафисовна, аспирант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: selenet_1408@mail.ru

Бричков Антон Сергеевич, канд. техн. наук, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: busyness@mail.ru

Козик Владимир Васильевич, д-р техн. наук, профессор кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: vkozik@mail.ru

На практике выделяющиеся из нефтегазовой жидкостной смеси газ напрямую без очистки направляется на факельную систему, что способствует загрязнению атмосферного воздуха, и является нарушением пп. 3.8, 6.1. ПБ 09-12-92 «Правил устройства и безопасной эксплуатации факельных систем».

Пунктом 1 Постановления Правительства РФ от 08.01.2009г. № 7 установлен целевой показатель сжигания ПНГ. Данный показатель выгоден и с экономической, и с экологической сторон. Однако на практике процент утилизации газа составляет гораздо большее значение. В лаборатории электроники СФТИ при ТГУ разработан метод получения нанодисперсного углерода из природного газа [1]. Основная часть углеродного продукта имеет вид легко собираемых гранул, обогащенных углеродными нанотрубками. Комплекс модифицирующих свойств наноструктурного углерода (НСУ) обуславливает повышенный интерес ученых к поиску новых областей для его применения. Актуальным направлением среди множества проводимых исследований является анализ процессов, протекающих при взаимодействии НСУ с органическими растворителями, в том числе смесового состава. Цель работы заключалась в проведении хроматографического анализа растворов товарных бензинов, а также их модифицированных наноструктурным углеродом версий. В ходе работы проведен хроматографический анализ растворов товарных бензинов марки АИ-92 купленных на заправках трех компаний: «Газпром», «Роснефть» и «Elke Auto», а также их модифицированных наноструктурным углеродом версий. Установлено, что при введении наноструктурного углерода увеличивается содержание ароматических углеводородов, что способствует повышению октанового числа бензинов. При этом полученные бензины удовлетворяют требованиям по содержанию аренов, в частности бензола.

Ключевые слова: наноструктурный углерод, товарный бензин, повышение октанового числа, детонационная стойкость, ароматические углеводороды.

CHROMATOGRAPHIC STUDY COMMERCIAL GASOLINE, MODIFIED BY INTRODUCTION OF ADDITIVES BASED ON NANOSTRUCTURED CARBON

Anastasia N. Shamsutdinova, postgraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: selenet_1408@mail.ru

Anton S. Brichkov, Ph.D., National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: busyness@mail.ru

Vladimir V. Kozik, D.Sc., Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: vkozik@mail.ru

In practice, the oil and gas released from the liquid mixture gas directly without treatment directed to the flare system. This contributes to air pollution, and is a violation of paragraphs. 3.8, 6.1. PB 12/09/92 "Rules of construction and safe operation of flare systems. Paragraph 1 of the Decree of the Government of the Russian Federation of 08.01.2009 № 7 set a target of flaring. This indicator is beneficial from an economic and environmental sides. However, in practice, the gas utilization rate is much higher value. In the laboratory, electronics SPTI at TSU developed a method for nanostructured carbon production from natural gas [1]. The main part of the carbon product has the form of easy-going pellets enriched carbon nanotubes. Complex modifying properties of nanostructured carbon (NSO) causes an increased interest of scientists to explore new areas for its application. Actual direction among many of the research is to analyze the processes occurring in the interaction of the NSO with organic solvents, including a blending composition. The aim of the work was to conduct a chromatographic analysis of solutions of commercial gasoline, as well as their modified nanostructured carbon versions. The work carried out chromatographic analysis of solutions of commercial gasoline AI-92 purchased at the pump three companies: "Gazprom", "Rosneft" and «Elke Auto», as well as their carbon nanostructure modified versions. Found that the introduction of carbon nanostructure aromatic content increases, thereby increasing the octane number of gasoline. Thus obtained satisfy the requirements for gasolines arene content, in particular benzene.

Key words: nanostructured carbon, commercial gasoline, increase octane, detonation resistance, aromatic hydrocarbons

Бензин является смесью большого числа углеводородов с температурой кипения от 33 °С до 205 °С [2]. Для установления конкретных групп углеводородов, вступающих во взаимодействие с поверхностью наноструктурного углерода, получения более полной информации о составах товарных бензинов и их модифицированных наноструктурным

углеродом версий, целесообразней применять метод хроматографического анализа. На основе хроматограмм разделения смесей углеводородов можно не только получить данные о качественном и количественном составах образцов, но и судить об изменениях их некоторых важных характеристических показателях [3, 4].

В ходе эксперимента было приготовлено 6 серий растворов бензинов, которые получены пропусканием товарного бензина через гранулы углеводорода при комнатной температуре. Растворы анализировали в набивной колонке на хроматографе «Цвет 100М»: детектор пламенно-ионизационный; колонка хроматографическая капиллярная OV-101 (100 мм x 0,25 мм x 0,5 мкм), газ-носитель – азот. Температура испарителя – 250 °С. Режим анализа: температура термостата 50 °С в течение 20 мин и далее в режиме программирования до 250 °С со скоростью нагрева 3 град/мин и в изотермическом режиме при 250 °С до выхода всех анализируемых компонентов. Сигнал с детектора поступал на компьютер, где записывался, обрабатывался и выводился на монитор в виде хроматограмм разделения углеводородной смеси.

Количественный анализ продуктов реакции проводили с помощью метода внутренней нормализации. Метод основан на определении соотношений между концентрациями компонентов смеси [5].

Хроматографический анализ исходных бензинов показал, что из трех партий образцов лишь две соответствуют установленным стандартам ЕВРО-4 по содержанию ароматических углеводородов, в частности бензола [6]. Поэтому, в дальнейших исследованиях по влиянию наноструктурного углерода на свойства бензинов использованы партии образцов «Газпром» и «Elke Auto».

Результаты исследований показывают, что при введении наноструктурного углерода полученные образцы соответствуют предъявляемым требованиям по количеству бензола. Для образцов, полученных из бензина «Elke Auto», также соблюдены условия по содержанию аренов. Суммарное количество ароматических соединений в образцах, полученных из бензинов «Газпром», соответствует требованиям ЕВРО-3.

Установлено, что при обработке товарного бензина наноструктурным углеродом увеличивает содержание ароматических углеводородов. Это способствует повышению октанового числа бензинов. Отмечаем, что при добавлении наноструктурного углерода с размером частиц менее 1 мкм, октановый показатель имеет наибольшее значение для всех образцов. Увеличение содержания ароматических углеводородов сопровождается снижением количества алканов, изоалканов, олефинов, и незначительным повышением циклоалканов. Данное явление можно объяснить превращением ациклических углеводородов в циклические. Для этого необходимо наличие на поверхности наноструктурного углерода кислотных центров, способных инициировать реакцию циклизации [8]. Поэтому для подтверждения сделанных выводов требуются дополнительные исследования свойств активных центров поверхности наноструктурного углерода.

Результаты хроматографического анализа показали, что взаимодействие товарных бензинов с поверхностью наноструктурного углерода способствует снижению количества углеводородов имеющих низкую химическую стабильность. Отмечаем значительное уменьшение олефинов в составах бензинов, обработанных наноструктурным углеродом с размером частиц более 10 мкм. При снижении концентрации олефинов, получаемые бензины становятся более устойчивыми к окислению, что позволяет продлить сроки и упростить условия хранения.

Работа выполнена в рамках гранта УМНИК (контракт № 11661p/17206 от 05 апреля 2013 г).

Список литературы

1. Получение наноуглеродных структур из природного газа в плазме СВЧ-разряда / В.Б. Антипов, Ю.В. Медведев, С.А. Фирсов, Ю.И. Цыганок // Доклады ТУСУРа. 2011. № 2. С. 7–9.
2. Хайитов Р. Р. Анализ углеводородов бензина АИ–80 методом ГЖХ / Р. Р. Хайитов, Х. О. Обидов // Молодой ученый. 2013. № 6. С. 167–169.
3. Мачулин Л.В. Хроматографический метод экспресс-определения октановых чисел / Л.В. Мачулин // Нефть и газ. 2013. № 7. С. 45–50.
4. Черепица С.В. Методика газохроматографического анализа автомобильных бензинов / С.В. Черепица [и др.] // Химия и технология топлив и масел. 2001. № 4. С. 44–48.
5. Барковский В.Ф. Физико-химические методы анализа / В.Ф. Барковский, С.М. Горелик, Т.Б. Городенцева. М.: Высшая школа, 1972. 327 с.
6. ТР ТС 013/2011 О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту.
7. Смышляева Ю.А. Разработка базы данных по октановым числам для математической модели процесса компаундирования товарных бензинов / Ю.А. Смышляева [и др.] // Известия Томского политехнического университета. 2011. № 3. С. 75–80.
8. Corma A. Catalysis by acids and bases / A. Corma, V. Farnes, B. Imelik et al. // Studies in surface science and catalysis. 10. Elsevier, 1985. P.409.

References

1. Poluchenie nanouglerodnyh struktur iz prirodnogo gaza v plazme SVCH-razryada / V.B. Antipov, Yu. V. Medvedev, S.A. Firsov, Yu.I. Tsiganok // Doklady TUSURa. 2011. No 2. S. 7–9.
2. Hayitov R.R. Analiz uglevodorodov benzina AI–80 metodom GZHH / R.R. Hayitov, H.O. Obidov // Molodoy uchenyy. 2013. No 6. S. 167–169.
3. Machulin L.V. Hromatograficheskiy metod ekspress-opredeleniya oktanovyh chisel / L.V. Machulin // Neft I gaz 2013. No7. S. 45–50.
4. Cherepitsa S.V. Metodika gazohromatograficheskogo analiza avtomobilnyh benzinov / S.V. Cherepitsa [i dr.] // Himiya i tehnologiya topliv i masel. 2001. No 4. S. 44–48.
5. Baranovskiy V.F. Fiziko-himicheskie metody analiza / V.F. Baranovskiy, S.M. Gorelik, T.B. Gorodentseva. M.: Vysshaya shkola, 1972. 327 s.
6. TR TS 013/2011 O trebovaniyah k avtomobilnomu i aviatsionnomu dizelnomu i sudovomu toplivu, toplivu dlya reaktivnyh dvigateley i mazutu.
7. Smyshlyeva Yu.A. Razrabotka bazy dannyh po oktanovym chislam dlya matematicheskoy modeli protsesa kompaundirovaniya tovarnyh benzinov / Yu.A.Smyshlyeva [i dr.] // Izvestie Tomskogo politehnicheskogo universiteta. 2011. No 3. S. 75–80.
8. Corma A. Catalysis by acids and bases / A. Corma, V. Farnes, B. Imelik et al. // Studies in surface science and catalysis. 10. Elsevier, 1985. P.409.

УДК 678.01:54+678.84

СИНТЕЗ ПОЛИМАГНИЙФЕНИЛСИЛОКСАНА

Шапкин Николай Павлович, д-р хим. наук, профессор кафедры общей, неорганической и элементоорганической химии, Дальневосточный федеральный университет, Школа естественных наук, 690000 г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27, E-mail: npshapkin@gmail.com

Капустина Алевтина Анатольевна, канд. хим. наук, профессор кафедры общей, неорганической и элементоорганической химии, Дальневосточный федеральный университет, Школа естественных наук, 690000 г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27, E-mail: kapustina.aa@dvfu.ru

Гардионов Сергей Владиславович, специалист кафедры общей, неорганической и элементоорганической химии, Дальневосточный федеральный университет, Школа естественных наук, 690000 г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27, E-mail: gardionov.sv@dvfu.ru

Хальченко Ирина Григорьевна, старший преподаватель кафедры общей, неорганической и элементоорганической химии, Дальневосточный федеральный университет, Школа естественных наук, 690000 г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27, E-mail: khalch@mail.ru

Актуальность работы: разработка способов получения металлосилоксанов с использованием ацетилацетоната магния имеет перспективу технологического использования полимагнийфенилсилоксана в качестве трибохимической присадки для машинных масел.

Цель работы: заключалась в изучении взаимодействия бис(ацетилацетоната) магния с полифенилсилоксаном в среде кипящего толуола при эквимолярном соотношении металлокомплекса и полимера.

Методы исследования: продукты, фракционированные экстракцией и осаждением, изучены с помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии, дифрактометрии (РФА), термогравиметрии.

Результаты: взаимодействие полифенилсилоксана с бис(ацетилацетонатом) магния протекает с образованием полимагнийфенилсилоксанов различного строения. Наименее растворимая фракция имеет в циклолинейной структуре силоксана встроенные фрагменты кислород-магний-мостиковый хелатный цикл. Такое строение определяет высокую термическую устойчивость хелатного мостика.

Ключевые слова: полифенилсилоксан, ацетилацетонат магния, метод Миллера-Бойера, мостиковые связи, полимагнийфенилсилоксан.

SYNTHESIS OF POLIMAGNEZIUMFENILSILOKSAN

Nikolay P. Shapkin, D.Sc., Professor of Department of General, Inorganic and Elementoorganic Chemistry, Far Eastern Federal University, School of Natural Sciences, 27, Oktyabrskaya Street, Vladivostok, 690000, Russia, E-mail: npshapkin@gmail.com

Alevtina A. Kapustina, Ph.D., Professor of Department of General, Inorganic and Elementoorganic Chemistry, Far Eastern Federal University, School of Natural Sciences, 27, Oktyabrskaya Street, Vladivostok, 690000, Russia, E-mail: kapustina.aa@dvfu.ru

Sergey V. Gardionov, expert of Department of General, Inorganic and Elementoorganic Chemistry, Far Eastern Federal University, School of Natural Sciences, 27, Oktyabrskaya Street, Vladivostok, 690000, Russia, E-mail: gardionov.sv@dvfu.ru

Irina G. Khalchenko, Senior Lecturer of Department of General, Inorganic and Elementoorganic Chemistry, Far Eastern Federal University, School of Natural Sciences, 27, Oktyabrskaya Street, Vladivostok, 690000, Russia, E-mail: khalch@mail.ru

Relevance of the work: the development of methods of producing metasiloxanes using magnesium acetylacetonate has the prospect of technological use polymagnesiumphenylsiloxan as tribochemical additives for lubricating oils.

The main aim of the study the interaction of bis (acetylacetonate) of magnesium with polyphenylsiloxanes in the medium boiling toluene at an equimolar ratio of the metal complex and the polymer.

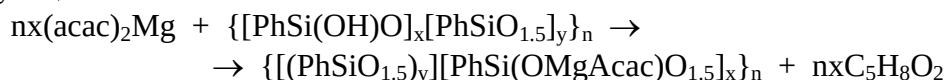
Methods: products fractionated by extraction and precipitation were studied by elemental analysis, IR-spectroscopy diffractometry (XRD), thermogravimetric.

Results: polyphenylsiloxanes interaction with bis (acetylacetonate) of magnesium proceeds with the formation of polymagnesiumphenylsiloxanes of different structure. The least soluble fraction has cycloliner siloxane structure embedded fragments of oxygen-magnesium-bridged chelate cycle. Such structure defines the high thermal stability of the chelate bridge.

Key words: polyphenylsiloxanes, magnesium acetylacetonate, method of Miller-Boyer, bridge bonds, polymagniyfenililoksan.

Взаимодействие солей металлов с мономерными и полимерными органосилоксанами в среде органических растворителей исследовано достаточно полно [1]. При этом возможность получения полиметаллорганосилоксанов расщеплением полимерных силоксанов производными металлов давно описано [2]. Также было показано расщепление силоксановой связи оксидами фосфора, фосфорными кислотами [3]. Известно [4], что взаимодействие ацетилацетоната железа с полидиметилсилоксаном в растворе органического растворителя образует связь Si–O–Fe. Так как полифенилсилоксан промышленно производится, а ацетилацетонат магния получается достаточно просто, то в этой связи разработка способа получения металлосилоксанов с использованием ацетилацетоната магния имеет перспективу технологического использования полимагнийфенилсилоксана в качестве трибохимической присадки для машинных масел [5]. Поэтому целью данной работы было изучение взаимодействия бис(ацетилацетоната) магния с полифенилсилоксаном.

Взаимодействие бис(ацетилацетоната) магния с полифенилсилоксаном было изучено в среде кипящего толуола при эквимолярном соотношении металлокомплекса и полимера. Основное направление реакции гетерофункциональной поликонденсации выражает следующая схема:



Методом фракционного осаждения были выделены четыре фракции продукта реакции. Фракция 1 (основная) нерастворима в горячем толуоле, фракция 2 осаждается из толуольного раствора при охлаждении, фракция 3 осаждается после добавления равного объема гексана к смеси, а фракция 4 растворима даже в смеси толуол–гексан и была выделена упариванием растворителей.

На основании данных дифракционного анализа и геометрического расчета сечения цепи магнийфенилсилоксана (фракция 1) по методу Миллера-Бойера [6] предложена пространственная структура полимерной цепи (рис. 1).

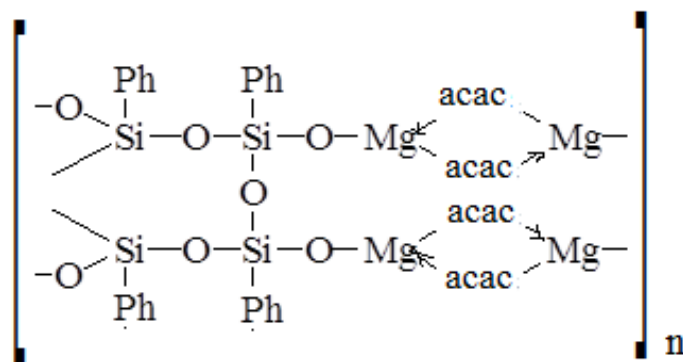


Рис. 1. Элементарное звено полимагнийфенилсилоксана

По данным термического анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа вторая фракция является бисхелатом магния с примесью первой фракции. Образование полихелата также подтверждается данными ИК-спектроскопии прогретого при 250 °С бисхелата магния (рис. 2, ж). Все полосы расширяются, что свидетельствует об образовании мостиковых связей [7]. Аналогично образуются мостиковые структуры при длительном кипячении β-дикетоната рения [8].

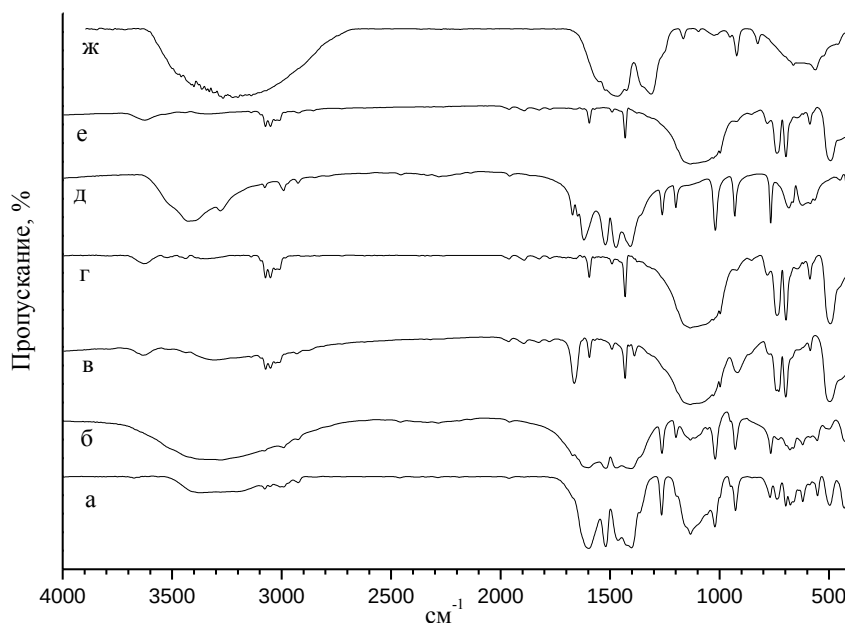


Рис. 2 ИК-спектры полученных фракций: а – фракция 1, б – фракция 2, в – фракция 3, г – фракция 4, д – $\text{Mg}(\text{acac})_2$, е – ПФС, ж – $\text{Mg}(\text{acac})_2$, прогретый при 250 °С

Третья и четвертая фракции являются магнийфенилсилоксанами, содержащими незначительное количество магния и ацетилацетонатных групп. Результаты

рентгенофазового анализа этих фракций аналогичны результатам рентгенофазового анализа магнийфенилсилоксанов, полученных ранее [9].

Таким образом, можно сделать вывод, что взаимодействие полифенилсилоксана с бис(ацетилацетонатом) магния протекает с образованием полимагнийфенилсилоксанов различного строения. Наименее растворимая фракция имеет в циклолинейной структуре силоксана встроенные фрагменты кислород-магний-мостиковый хелатный цикл. Такое строение определяет высокую термическую устойчивость хелатного мостика.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Министерства образования и науки РФ №4.1517.2014/К.

Список литературы

1. Воронков М. Г. Гетерополисилоксаны / М. Г. Воронков, Е. А. Малетина, В. К. Роман. Новосибирск, Наука, 1984. 221 с.
2. Воронков М. Г. Реакция гексаалкилдисилоксанов с иодом и аллинием / М. Г. Воронков, Ю. И. Худобин // Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим. 1956. № 6. С. 713–714.
3. Voronkov M. G. Phosphorus-containing polymetalloorganosiloxanes / M. G. Voronkov, N. P. Shapkin // J. Organomet. Chem. 1990. Vol. 389, No 2. P. 169–186.
4. Плиев Т.Н. Исследование взаимодействия макромолекул полидиметилсилоксана с соединениями железа / Т.Н. Плиев, Н.Д. Зубкова, Ю.И. Турский, А.И. Динцес // Высокомолекулярные соединения. 1969. Т.11А, №7. С. 1544–1557.
5. Шапкин Н. П. Органомодифицированные алюмосиликаты как геомодификаторы трения / Н. П. Шапкин, Л. Б. Леонтьев, В. В. Короченцев, А. Л. Шкуратов // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, № 10. С. 1570–1576.
6. Miller R.L. Regularities in X-ray scattering patterns from amorphous polymers / R.L. Miller, R.F. Boyer // J. Polym. Sci.: Polym. Ed. 1984. Vol. 22, No 12. P. 2043–2050.
7. Кузьмина Н.П. Ацетилацетонат кальция / Н.П. Кузьмина, М.В. Чечерникова, Л.И. Мартыненко // Журнал неорганической химии. 1990. Т. 35, № 11. С. 2776–2780.
8. Grove D.E., Johnson N.F. // J. Chem. Soc. 1965. Vol.1. P. 490–498.
9. Шапкин Н. П. Синтез полимагнийфенилсилоксанов с различным соотношением магния к кремнию / Н.П. Шапкин, Л.Б. Леонтьев, Л.Н. Алексейко, К.В. Побожев, С.В. Гардионов // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36, № 10. С. 48–51.

References

1. Voronkov M. G. Geteropolisiloksany / M. G. Voronkov, E. A. Maletina, V. K. Roman. Novosibirsk, Nauka, 1984. 221 s.
2. Voronkov M. G. Reakciya geksalkildisiloksanov s iodom i alshiniem / M. G. Voronkov, Yu. I. Hudobin // Izv. Sib. otd. AN SSSR, ser. him. 1956. No 6. S. 713–714.
3. Voronkov M. G. Phosphorus-containing polymetalloorganosiloxanes / M. G. Voronkov, N. P. Shapkin // J. Organomet. Chem. 1990. Vol. 389, No 2. P. 169–186.
4. Pliev T.N. Issledovanie vzaimodejstviya makromolekul polidimetilsiloksana s soedineniyami zheleza / T.N. Pliev, N.D. Zubkova, Yu.I. Turskij, A.I. Dinces // Vysokomolekulyarnye soedineniya. 1969. T.11A, No7. S. 1544–1557.
5. Shapkin N. P. Organomodificirovannye alyumosilikaty kak geomodifikatory treniya / N. P. Shapkin, L. B. Leont'ev, V. V. Korochencev, A. L. Shkuratov // Zhurnal prikladnoj himii. 2012. T. 85, No 10. S. 1570–1576.
6. Miller R.L. Regularities in X-ray scattering patterns from amorphous polymers / R.L. Miller, R.F. Boyer // J. Polym. Sci.: Polym. Ed. 1984. Vol. 22, No 12. P. 2043–2050.
7. Kuz'mina N.P. Acetilacetонат kal'ciya / N.P. Kuz'mina, M.V. Chechernikova, L.I. Martynenko // Zhurnal neorganicheskoy himii. 1990. T. 35, No 11. S. 2776–2780.
8. Grove D.E., Johnson N.F. // J. Chem. Soc. 1965. Vol.1. P. 490–498.
9. Shapkin N. P. / N.P. Shapkin, L.B. Leont'ev, L.N. Aleksejko, K.V. Pobozhev, S.V. Gardionov // Butlerovskie soobscheniya. 2013. T. 36, No 10. S. 48–51.

УДК 621.774.001

СМАЗОЧНАЯ КОМПОЗИЦИЯ С АНТИПРИЖОГОВОЙ ДОБАВКОЙ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ АБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

Шевченко Владимир Григорьевич, д-р хим. наук, заведующий лабораторией, Институт химии
твёрдого тела УрО РАН ГСП-145, Россия, 620219, Екатеринбург, Первомайская, 91,
E-mail: shevchenko@ihim.uran.ru

Рябина Анна Владимировна, канд. хим. наук, науч. сотр., Институт химии твёрдого тела УрО РАН
ГСП-145, Россия, 620219 Екатеринбург, Первомайская, 91, E-mail: anna-ryabina@yandex.ru

Актуальность работы обусловлена ужесточением требований к качеству продукции металлургических предприятий, в связи с чем шлифование приобретает все большую значимость среди других видов металлообработки. Существует множество смазочных композиций для обработки поверхностей деталей. В докладе рассмотрена возможность совершенствования операций шлифования с применением новой твердой смазки на органической основе содержащей наполнители из наноматериалов; применение смеси нанопорошков в качестве антиприжоговой добавки, добавки снижающей шероховатость обрабатываемых деталей. Анализ известных смазочных составов показывает, насколько трудно совместить требования к экологической безопасности смазки, дешевизне применяемых материалов при этом не теряя смазочной способности; также состав должен быть стабилен при хранении, пожаробезопасен и так далее. Новые смазочно-охлаждающие составы могут существенно повысить эффективность операций шлифования. В докладе описана методика получения карандашей твердой смазки. Отличительной особенностью разработанной нами твердой смазки является содержание в ее составе кроме высокоэффективных поверхностно-активных соединений, таких как минеральное масло, низкомолекулярный полиэтилен и др. также смесь ультрадисперсных порошков углеродистого восстановления лейкоксена и нитрида алюминия. Предоставлены практические результаты обработки различных материалов с применением твердой смазки данного состава. Испытания карандаша твердой смазки подтвердили такие технические характеристики как отсутствие «прижогов». Снижение шероховатости повысилось на 1 класс при шлифовании и на 3–4 класса при полировании. Значительное уменьшилось «засаливание», увеличилась износостойкость инструмента в 5 раз в сравнении с ранее применяемыми смазками. Состав твердой смазки защищен охранными документами РФ, и нашел применение на многих предприятиях.

Ключевые слова: нанопорошок, лейкоксен, твердая смазка, шлифование, нитрид алюминия.

LUBRICATING COMPOSITION WITH ANTI BURN ADDITIVE FOR ABRASIVE PROCESSING IMPROVED

Vladimir G. Shevchenko, D.Sc., Head of Laboratory, Doctor of Chemical Sciences,
Federal State government-financed research institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences, 91, Pervomaiskaya Street, GSP-145, 620990, Ekaterinburg, Russia
E-mail: shevchenko@ihim.uran.ru

Anna V. Ryabina, Ph.D, Researcher, Federal State government-financed research institution Institute
of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 91, Pervomaiskaya Street,
GSP-145, 620990, Ekaterinburg, Russia
E-mail: anna-ryabina@yandex.ru

Due to the stringent requirements for product quality grinding is becoming increasingly important among the other types of metal. There are plenty of lubricant compositions for the treatment of surfaces of parts. The report reviewed the possibility of improving grinding operations using the new solid lubricant containing organic-based fillers of nanomaterials; an anti burn mixture uses the nanopowder as additives, the additive reduces roughness of workpieces. Analysis of the known lubricating compositions shows how difficult it is to combine the requirements of environmental safety lubrication, low cost of the materials used at the same time without losing lubricity; composition must also be stable during storage, fireproof and so on. New lubricant cooling compositions can significantly increase the efficiency of grinding operations. The report describes the procedure for the preparation of solid lubricant pencils. A distinctive feature of developed by us solid lubricants is the content in its composition except for high-performance surfactants, such as mineral oil, low molecular weight polyethylene et al. also a mixture of ultrafine powders carbothermic recovery leucoxene and aluminum nitride. Practical results of the processing of various materials using the composition of the solid lubricant are provided. A solid lubricant pencil tests have confirmed such specifications as the lack of "burn marks". Reducing the roughness in grinding increased by 1 class and polishing with 3–4 class. The "salting" reduce

significantly, tool life increased 5 times in comparison with the previously applied lubricants. The composition of the solid lubricant is being protected title documents of the Russian Federation, and has found application in many enterprises.

Keywords: nanopowder, leucoxene, solid lubricant, grinding, aluminum nitride.

Повышение качества выпускаемой продукции на машиностроительных предприятиях за счет значительного снижения ее шероховатости (совершенствование операций шлифования, на которых обеспечивается высокая точность и другие качественные характеристики деталей), возможно с применением высокоэффективных, ресурсосберегающих и высокопроизводительных технологий, основанных на использовании нестандартных решений, таких, например, как использование карандашей твердой смазки (КТС). Влияние нанодобавок на трибологические процессы в местах контакта изучались во многих работах. Например, в работе [1] установлено, что введение нанопорошков меди и никеля в моторное масло SAE10W–30 позволяет уменьшить износ и снизить коэффициент трения в узле трения накладки и вала до 2-х раз, что в свою очередь влияет на контактную температуру. В работе [2] установлено образование металлоплакирующей пленки на металлических поверхностях фрикционного контакта, ведущее к снижению коэффициента трения и интенсивности изнашивания. Трибологические свойства смазок значительно улучшаются при введении в них порошков некоторых металлов, их оксидов или солей. Такие добавки позволяют образовывать на поверхности трения металлоплакирующий слой, уменьшающий трение и износ [3].

Отличительной особенностью разработанной нами твердой смазки является содержание в ее составе кроме высокоэффективных поверхностно-активных соединений, таких как минеральное масло, низкомолекулярный полиэтилен и др. также смесь ультрадисперсных порошков углеродного восстановления лейкоксена и нитрида алюминия рис.1, 2.



Рис.1. Состав КТС



Рис.2. Карандаш твердой смазки (КТС)

Как известно, в месте контакта в процессах резания или шлифования на поверхности возникает температура порядка 1000–160 °С. Выделяющееся тепло нагревает обрабатываемую деталь, на ее поверхности образуются прижоги. Нитрид алюминия (AlN) является единственным техническим керамическим материалом, который обладает чрезвычайно интересным сочетанием крайне высокой теплопроводности и отличных изоляционных свойств. Ряд экспериментов был необходим для установления оптимального сочетания двух факторов: совокупности в составе наполнителя нитрида алюминия в качестве «твердой» составляющей, обладающей высокой микротвердостью, обеспечивающей снятие

шероховатостей с поверхности, и продукта термического восстановления лейкоксена в качестве «мягкой» составляющей, обеспечивающей заглаживание неровностей, образовавшихся в результате действия «твердой» составляющей, при этом только определенное соотношение этих составляющих обеспечивает достижение технического результата – повышение качества обрабатываемой поверхности за счет снижения ее шероховатости. Лучшие результаты по физико-химическим свойствам были получены при введении в состав смазки смеси продукта термического восстановления лейкоксена и нитрида алюминия в соотношении, равном 0,5:1, соответственно.

Смазка была испытана по величине шероховатости обработанной поверхности при шлифовании различных сталей, сплавов цветных и черных металлов. В результате использования карандаша твердой смазки с наполнителем шероховатость обрабатываемой поверхности снизилась на 1–2 класса, чистота обрабатываемой поверхности увеличилась на 3–4 класса, уменьшилась температура в зоне обработки а, следовательно, устраняются прижоги. Сокращается время обработки поверхности. Твердая смазка не содержит вредных веществ и является экологически чистой.

Список литературы

1. Ильин А.П. Влияние суспензии «моторное масло+смесь нанопорошков меди и никеля» на трибологические свойства пары трения «углеродистая сталь – низколегированная сталь» // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307, № 3. С. 77–79.
2. Мельников В.Г. Исследование триботехнических свойств пластичных смазочных материалов наполненных порошками твердых смазок. // Современные наукоемкие технологии. 2007. Вып. 4. С. 62–67.
3. Перекрестов А. П. Механизм действия противоизносной присадки на магниевой основе. // Вестник АГТУ. Сер. Механика. 2008. Вып. 2. С. 46–50.

References

1. Il'in A. P. Vliyanie suspenzii «motornoe maslo+smes' nanoporoshkov medi i nikelya» na tribologicheskie svoystva pary treniya «uglerodistaya stal' – nizkolegirovannaya stal'» // Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo universiteta. 2004. T. 307, No 3. S. 77–79.
2. Mel'nikov V. G. Issledovanie tribotekhnicheskikh svoystv plastichnykh smazochnykh materiallov napolnennykh poroshkami tverdykh smazok. // Sovremennye naukoemkie tehnologii. 2007. Vyp. 4. S. 62–67.
3. Perekrstov A. P. Mehanizm dejstviya protivoznosnoj prisadki na magnievoj osnove. // Vestnik AGTU. Ser. Mehanika. 2008. Vyp. 2. S. 46–50.

УДК 661.183.124:549.057:66.017

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ИВАНЮКИТА-Na ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ

Яничева Наталия Юрьевна, аспирант, Центр наноматериаловедения Кольского научного центра Российской академии наук (ЦНМ КНЦ РАН), 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14, E-mail: mage13@bk.ru

Калашникова Галина Олеговна, аспирант, ЦНМ КНЦ РАН 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14, E-mail: galka27_89@mail.ru

Ганичева Ярослава Юрьевна, инженер, ЦНМ КНЦ РАН 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14, E-mail: yaroslava.ksc_ras@mail.ru

Синтетический иванюкит получен гидротермальным методом из сырья горнодобывающих предприятий Мурманской области в виде тонкокристаллического порошка. Методами масс-спектрометрического, термического, рентгенофазового анализов, а также электронной микроскопии установлены состав, морфология, сорбционные характеристики полученного продукта, а также его идентичность с природным иванюкитом-Na-Tl. Посредством ионного обмена получены Cs, Sr, Cs-Sr обменные формы синтетического иванюкита. Показано, что синтетический иванюкит обладает высокой сорбционной способностью по отношению к катионам цезия и

стронция, а также высокой химической стабильностью в кислых и щелочных средах, что позволяет очищать жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) различного состава с последующей одноактной локализацией сорбированных радионуклидов в составе минералоподобных керамических матриц.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, минеральное сырье, иванюкит, микропористый титаносиликат, ионный обмен, ЖРО, минералоподобная керамика

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF IVANYUKITE-Na FROM MINERAL RAW MATERIALS OF THE MURMANSK REGION

Nataliya Yu. Yanicheva, research student, Nanomaterial Research Centre of Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences (NRC KSC RAN), 14, Fersman Street, Apatity, Murmansk Reg., 184209, Russia, E-mail: mage13@bk.ru

Galina O. Kalashnikova, research student, NRC KSC RAN, 14, Fersman Street, Apatity, Murmansk Reg., 184209, Russia, E-mail: galka27_89@mail.ru

Yaroslava Yu. Ganicheva, engineer, NRC KSC RAN, 14, Fersman Street, Apatity, Murmansk Reg., 184209, Russia, E-mail: yaroslava.ksc_ras@mail.ru

Sodium analogues of ivanyukite-Na was synthesized as a fine-grained powder by the hydrothermal methods from raw materials of the Murmansk region. Powder X-ray diffraction, thermal analysis, scanning electron microscopy and mass spectrometric analysis have shown that this synthetic product is identical to the natural pharmacosiderite-type titanosilicate ivanyukite-Na. Its composition, morphology and ion-exchange behaviour towards Cs^+ and Sr^{2+} were determined. The sodium form was ion exchanged to obtain the Cs-, Sr-, Cs-Sr- forms. It has been found that sodium analogues of ivanyukite-Na has high ion-exchange capacity for cesium and strontium. Resistance to chemical attack renders synthetic ivanyukite as useful materials for selective removal of radionuclides from highly alkaline liquid nuclear waste and their consequent safe storage in Synroc-type ceramics.

Key words: hydrothermal synthesis, mineral raw materials, ivanyukite, microporous titanosilicate, ion-exchange, nuclear waste solutions, ceramics, Synroc

Природный иванюкит-Na-T $\text{Na}_2\text{K}[\text{Ti}_4(\text{OH})\text{O}_3(\text{SiO}_4)_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – один из наиболее эффективных титаносиликатных сорбентов, структура которого образована изолированными кубанитоподобными кластерами из четырех титанокислородных октаэдров TiO_6 , объединёнными изолированными кремнекислородными тетраэдрами SiO_4 в единый каркас фармакосидеритового типа, в широких каналах которого располагаются катионы Na и K, а также молекулы воды [1]. При нормальных условиях иванюкит-Na способен полностью обменивать свои внекаркасные катионы на Cs^+ , Rb^+ , $(\text{N}_2\text{H}_5)^+$, $(\text{NH}_4)^+$, Ti^+ и частично – на Sr^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и La^{3+} . Важно, что цезийзамещенный иванюкит является более кристаллическим соединением, чем исходный минерал, вследствие чего он становится более устойчивым в растворах других солей и практически не участвует в дальнейших обменных реакциях [2].

Впервые синтез иванюкитоподобного титаносиликата $\text{Na}_4[(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ был осуществлен М. Дадачевым и В. Харрисоном из раствора Na_4TiO_6 , смешанного с силикатом натрия [3]. В 2012 г. нашими коллегами была разработана методика гидротермального синтеза иванюкита на основе сульфата титанила, получаемого при сернокислотной переработке апатит-титанит-нефелиновых руд хибинских месторождений [4]. Для целей настоящего исследования синтез иванюкита-Na осуществлялся гидротермальным способом из композиции на основе четыреххлористого титана, получаемого при переработке лопаритового концентрата ловозерских месторождений. Сравнение указанных способов получения иванюкита показало, что использование хлоридов титана даёт более стабильный результат, однако применение аммонийного сульфата оксотитана(IV) в перспективе выгоднее, поскольку сернокислотная переработка титансодержащих концентратов местных месторождений значительно дешевле (вследствие необходимости утилизации серной кислоты медно-никелевых комбинатов) и безопасней.

В качестве реагентов для получения синтетического аналога иванюкита использовали следующие реактивы: TiCl_4 квалификации «осч» ($\rho = 1.72 \text{ г/см}^3$), пятиводный силикат натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации «хч», пероксид водорода квалификации «мед», гидроксиды

калия ($\geq 85\%$, Sigma-Aldrich) и натрия (pellets for analysis, Merck). Титансодержащий раствор (1) готовили прибавлением по каплям TiCl_4 к раствору пероксида водорода при одновременном охлаждении колбы. Щелочной раствор (2) был получен растворением пятияводного метасиликата натрия, гидроксида натрия и гидроксида калия в дистиллированной воде. Далее к раствору (2) приливали раствор (1) при непрерывном перемешивании, обеспечивающим получение гомогенного раствора. Соотношение расхода основных компонентов составляло (на 1 моль TiO_2): $7,8\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}:16,5\text{H}_2\text{O}_2:5,7\text{SiO}_2:585,6\text{H}_2\text{O}$. Полученный титанокремниевый щелочной раствор выдерживали в автоклаве с PTFE футеровкой без перемешивания. Образовавшийся белый порошок иванюкита отделяли от раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре $65\text{ }^\circ\text{C}$. Выход продукта по расходу титана составил 100% .

Рентгенофазовый анализ полученного продукта с помощью дифрактометра УРС-1 (аналитик Е.А.Селиванова) подтвердил его соответствие иванюкиту–Na–Т. С помощью сканирующего электронного микроскопа Leo-1450 с энергодисперсионной электронно-зондовой приставкой QUANTAX (ГИ КНЦ РАН, аналитик Я.А.Пахомовский) было определено, что синтетический иванюкит образует округлые частицы (менее 2 мкм в диаметре), соотношение основных компонентов в составе которых также соответствует природному иванюкиту–Na–Т. Помимо EDS-микроанализа, химический состав синтезированного иванюкита был определён масс-спектрометрическим методом на приборе МС-ИСП ELAN 9000 DRC-е (ИХТРЭМС КНЦ РАН, аналитик И.Р.Елизарова) после разложения навески в растворе плавиковой кислоты. Полученные результаты (мас. %): Na_2O 10,04, K_2O 6,73, TiO_2 43,33, SiO_2 21,01, – соответствуют формуле $(\text{Na}_{2,54}\text{K}_{1,12})_{\Sigma 3,66}\text{Ti}_{4,26}\text{Si}_{2,74}\text{O}_{15,66}(\text{OH})_{0,34}\cdot 6,78\text{H}_2\text{O}$ (содержание воды в образце рассчитано по результатам ТГА).

Предварительно проведенные эксперименты по определению сорбционных свойств синтезированного продукта показали [5], что он обладает достаточно высокими обменной ёмкостью по Cs и Sr и скоростью реакции обмена данных катионов. В смешанных растворах солей Cs, Sr, Na, K и Ca, имитирующих состав ЖРО реакторов ВВЭР-типа, синтетический иванюкит селективно обменивает Na и K на Cs и Sr. При прокаливании Cs–, Sr–, Cs–Sr–обменных форм иванюкита образуются прочные минералоподобные керамики, сложенные рутилом, таусонитом и сложными титанатами со структурой голландита, пироклора и лейцита. То есть, в отличие от большинства существующих аналогов, продукты сорбции радионуклидов Cs и Sr на иванюките являются готовыми прекурсорами для получения титанатной керамики.

На основании данных результатов был проведен эксперимент по одноактной очистке от радионуклидов регламентных ЖРО реакторов ВВЭР-типа при помощи синтетического иванюкита, в ходе которого была подтверждена его высокая эффективность [6]. Прокаливание образовавшейся ^{137}Cs – ^{90}Sr –формы иванюкита при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ позволило получить минералоподобную титанатную керамику для долговременной иммобилизации сорбированных радионуклидов с существенным (в 250 раз) сокращением объёма радиоактивных отходов.

Исследования проводились при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации» и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Список литературы

1. Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Ivanyuk G.Yu. et al. First natural pharmacosiderite-related titanosilicates and their ion-exchange properties // Minerals as advanced materials I. Ed. S.V. Krivovichev. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008. P. 27–35,

2. Yakovenchuk V.N. Ivanyukite-group minerals: crystal structure and cation-exchange properties / V.N. Yakovenchuk, E.A.Selivanova, S.V.Krivovichev, Ya.A.Pakhomovsky, D.V.Spiridonova, A.G.Kasikov, G.Yu. Ivanyuk // Minerals as Advanced Materials II (Ed. S.V.Krivovichev). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg. 2012. P. 205–211.
3. Dadachov M.S., Harrison W.T.A. Synthesis and crystal structure of $\text{Na}_4[(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a rhombohedrally distorted sodium titanium silicate pharmacosiderite analogue // Journal of Solid State Chemistry. 1997. Vol. 134. P. 409–415.
4. Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В., Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Кривовичев С.В. Способ переработки титансодержащего концентрата. Патент RU 2467953 по заявке 2011127614 от 05.07.11, МПК C01G 23/00, C22B 3/08, Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья КНЦ РАН; Оpubл. 27.11.2012. Бюл. № 33, 2012.
5. Яничева Н.Ю., Калашникова Г.О. Перспективы использования иванюкита для извлечения цезия и стронция // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий. Материалы научно-технической конференции. Апатиты, 16-18 апреля 2014 г. (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева). Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2014. С. 100–105.
6. Бритвин С.Н. Применение титансодержащих сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов с последующей консервацией радионуклидов в титанатных керамиках типа Synroc / С.Н. Бритвин, Л.Г. Герасимова, Г.Ю. Иванюк, Г.О. Калашникова, М.Г. Кржижановская, С.В. Кривовичев, В.Ф. Марарица, А.И. Николаев, О.А. Огинова, В.Н. Пантелеев, В.А. Хандобин, В.Н. Яковенчук, Н.Ю. Яничева // Химические технологии, 2015 (в печати).

References

1. Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Ivanyuk G.Yu. et al. First natural pharmacosiderite-related titanosilicates and their ion-exchange properties // Minerals as advanced materials I. Ed. S.V. Krivovichev. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008. P. 27–35.
2. Yakovenchuk V.N. Ivanyukite-group minerals: crystal structure and cation-exchange properties / V.N. Yakovenchuk, E.A.Selivanova, S.V.Krivovichev, Ya.A.Pakhomovsky, D.V.Spiridonova, A.G.Kasikov, G.Yu. Ivanyuk // Minerals as Advanced Materials II (Ed. S.V.Krivovichev). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg. 2012. P. 205–211.
3. Dadachov M.S., Harrison W.T.A. Synthesis and crystal structure of $\text{Na}_4[(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a rhombohedrally distorted sodium titanium silicate pharmacosiderite analogue // Journal of Solid State Chemistry. 1997. Vol. 134. P. 409–415.
4. Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Maslova M.V., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Krivovichev S.V. Spособ переработки титансодержащего концентрата. Патент RU 2467953 по заявке 2011127614 от 05.07.11, МПК C01G 23/00, S22B 3/08, Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья КНЦ РАН; Оpubл. 27.11.2012. Бюл. № 33, 2012.
5. Яничева Н.Ю., Калашникова Г.О. Перспективы использования иванюкита для извлечения цезия и стронция // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий. Материалы научно-технической конференции. Апатиты, 16–18 апреля 2014 г. (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева). Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2014. С. 100–105.
6. Бритвин С.Н. Применение титансодержащих сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов с последующей консервацией радионуклидов в титанатных керамиках типа Synroc / С.Н. Бритвин, Л.Г. Герасимова, Г.Ю. Иванюк, Г.О. Калашникова, М.Г. Кржижановская, С.В. Кривовичев, В.Ф. Марарица, А.И. Николаев, О.А. Огинова, В.Н. Пантелеев, В.А. Хандобин, В.Н. Яковенчук, Н.Ю. Яничева // Химические технологии, 2015 (в печати).

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ ОБРАЗОВАЮЩЕГОСЯ В СИСТЕМЕ $\text{CuInS}_2\text{-FeIn}_2\text{S}_4$ Абдуллаева Ш. С., Бахтиярлы И. Б., Гасымов В. А., Мамедов Ф. М.	6
ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ Аксенова Ю. В., Кузнецова Р. Т.....	8
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ Акулова Е. В., Мишенина Л. Н., Селюнина Л. А., ...	11
СИНТЕЗ ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ И СЕМИКАРБАЗОНОВ 3,6-ДИАЗАГОМОАДАМАНТАНА Рахман Тама Хайваль Аласади, Ибрагим Мохаммед Хасан Сенан, Прошин А. Н., Серова Т. М., Кузнецов А. И.	14
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА(III) С НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ Алимова Р. Р., Скорик Н. А.	17
СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И АТТЕСТАЦИЯ НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ И $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ Аришина К. В., Михайловская З. А., Буянова Е. С., Морозова М. В.	20
ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ МЕДИ(II) И СЕРЕБРА(I) МАТЕРИАЛОМ НА ОСНОВЕ N-2-СУЛЬФОЭТИЛХИТОЗАНА Багазеева Е. И., Петрова Ю. С., Неудачина Л. К.	23
СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ ОДНОСТАДИЙНОГО АМИДИРОВАНИЯ α -АМИНОКИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИМЕТИЛДИХЛОРСИЛАНА Балаев А. Н., Охманович К. А.	26
ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ ПРИ 298 К Батырева В. А., Григорьева Л. С.	28
ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОНИКИ БОРФТОРИДНЫХ АЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ С p- И d-ЭЛЕМЕНТАМИ Башкирцев Д. Е., Кузнецова Р. Т.....	31
ИДЕНТИФИКАЦИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ Бондарчук И. С., Жуков И. А., Промахов В. В., Ворожцов С. А.	34
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ Ботвина Т. М., Селюнина Л. А.	37
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИЭФИРОВ МОЛОЧНОЙ И ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТ Ботвин В. В., Огнева Н. С., Гордеева О. С., Филимошкин А. Г.	40
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ Y - Fe - Co - O Брюзгина А. В., Урусова А. С., Черепанов В. А.	43
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ФОСФОРНОСУРЬМЯНОЙ И СЕРОФОСФОРНОСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТ Бурмистров В. А., Аббасова А. А.	46
СИНТЕЗ НОВЫХ 1,3-ДИАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛОВ С КАРБАМАТНОЙ ФУНКЦИЕЙ Великородов А. В., ИONOва В. А.	49
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ФОРМИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ Ni(OH)_2 НА ВЫСОКОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ Воропай А. Н., Пугачев В. М., Самаров А. В., Захаров Ю. А.	51
АДСОРБЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА НАНОАЛМАЗЕ Вострецова Е. Н., Нам А. В., Скорик Н. А.	55
ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ, ПУТЕМ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ОБЪЕКТАМИ Высоцкая М. А., Русина С. Ю.	58
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ-МАГНИЯ $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ Гавриленко Е. А., Мишенина Л. Н.	60

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕТАЛЛОРГАНОСИЛОКСАНОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ Гардионов С. В., Шапкин Н. П., Баланов М. И.	63
СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АДДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОХРОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИМИ КАРКАСАМИ Глебов Е. М., Семионова В. В., Сапченко С. А.	65
СИНТЕЗ ФТОРООКСАЛАТОЦИРКОНАТОВ КАЛИЯ Годнева М. М., Рыськина М. П.	68
СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРОВ L-МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ И ЛАКТИДА ИЗ НИХ Гордеева О. С., Ботвин В. В., Филимошкин А. Г.	71
ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ Ag_8SnS_6 В СРЕДЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА Гусейнов Г. М.	74
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ Данилова В. В., Каймиева О. С., Морозова М. В., Буянова Е. С.	76
ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА, СТРУКТУРНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ НИОБАТА ВИСМУТА Емельянова Ю. В., Шатохина А.Н., Левина А. А.	79
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, ЗАМЕЩЕННЫХ ВАНАДИЕМ И ЦИРКОНИЕМ Еремина К. С., Михайловская З. А., Буянова Е. С., Морозова М. В. .	82
АДСОРБЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НИТРИЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДИФЕНИЛОКСИДНЫЙ ФРАГМЕНТ, НА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК Ермакова Т. А., Давлетова О. А., Кулбасова А. К., Корчагина Т. К, Попов Ю.В.	85
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИБРОМИДА ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ С КАРБАМИДОМ Жидков В.В., Егорова И. В., Гринишак И. П.	88
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ Захарова Н. А., Гордеев Е. В., Индейкин Е. А.	90
НОВЫЕ ФАЗЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА В СИСТЕМЕ $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6\text{-Tl}_9\text{BiTe}_6$ Имамалиева С. З. Гасанлы Т. М., Амирасланов И. Р., Шукурова Г. М., Садыгов Ф. М.	92
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БИСПИДИНА Искакова Т. К., Пралиев К. Д., Малмакова А. Е., Сейлханов Т. М.	96
ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЧЕНИЯ $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{S}_{11}\text{-In}_2\text{S}_3$ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{In}_2\text{S}_3\text{-SnS-Sb}_2\text{S}_3$ Исмаилова Э. Н., Курбанова Р. Д., Мамедов Ш. Г., Мухтарова З. М., Мамедова Ф. М.	98
СИНТЕЗ ВИСМУТ- И НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА Каймиева О. С., Морозова М. В., Буянова Е. М., Таракина Н. В.	101
СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ПРИНЦИПУ НАНОКОНСТРУКТОРА Калашникова Г. О., Житова Е. С., Ганичева Я. Ю.	104
СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ ЦИКЛОИМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИНА Кармова Ф. М., Лебедева В. С., Миронов А. Ф.	107
ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-ПАРА-КСИЛИЛЕНА С МЕТАЛЛАМИ Клименко И. В., Завьялов С. А., Журавлева Т. С.	109
ОСОБЕННОСТИ КАТОДНОГО ОСАЖДЕНИЯ И АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК Ni-Cu, Ni-Cd Кубылинская А. А., Иванова Н. В., Захаров Ю. А., Якубик Д. Г., ...	113
СОРЕБЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОТРИАЗОЛА ИЗ ВОДНОАЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ Курбатова С. В., Джабиева С. А.	116
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 1, 2, 3, 4-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНА Курбатова С. В., Некрасова Н. А.	118
СТРУКТУРА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИПИРРИНАТОВ p- И d-ЭЛЕМЕНТОВ В ОПТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ Кузнецова Р. Т., Аксенова Ю. В., Майер Г. В., Антина Е. В., Березин М. Б., Павич Т. А., Арабей С. М., Соловьев К. Н., ...	121

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ МОНОАЛЮМИНАТА БАРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-ВОЗДЕЙСТВИЯ Кузнецова Е. Е., Мишенина Л. Н.	124
СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ SnO , ПОЛУЧЕННОГО МИКРОВОЛНОВЫМ СИНТЕЗОМ ИЗ АММИАЧНОЙ И КАРБОНАТНОЙ СУСПЕНЗИЙ $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ Кузнецова С. А., Пичугина А. А. ...	127
СИНТЕЗ МНОГОЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ Лебедева Н. В., Кошель Г. Н., Постнова М. В.	130
ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНОГО ПОКРЫТИЯ Лебедева Е. Ю., Казьмина О. В., ...	133
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{Bi}$) Левина А. А., Михайловская З. А., Буянова Е. С.	136
МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СИЛИКАТА МАГНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ГЕКСАДЕЦИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА Лоухина И. В., Бугаева А. Ю., Дудкин Б. Н. ...	138
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА ДЛЯ РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ-МИЯУРА Любимова Н. А., Никошвили Л. Ж., Сульман М. Г., Сульман Э. М.	140
ВЛИЯНИЕ АКЦЕПТОРНОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{Yb}, \text{Y}, \text{Cd}, \text{Sm}, \text{Nd}$) Лягаева Ю. Г., Демин А. К., _Тос417560528Медведев Д. А.	143
СИНТЕЗ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА Мальков В. С., Белых С. И., Ляпунова М. В.	146
ХАРАКТЕР ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ Мамедов А. Н., Бахтиярлы И. Б., Асадов М. М., Мамедов В. С. , Гулиева С. А., Алиева С. Н.	149
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКСИДОВ-ГИДРОСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ПОДВЕРГШИХСЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ Мамонтов Г. В., Зыкова А. П., Ливанова А. В.	151
ПОЛУЧЕНИЕ БИОАКТИВНЫХ ПОРОШКОВ И ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ Медков М. А., Грищенко Д. Н.	155
СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ МАЛОНОВОЙ И ДИХЛОРУКСУНОЙ КИСЛОТ Мифтахов М. С., Биглова Ю. Н., Торосян С. А., Михеев В. В.	157
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНАНТА БАРИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДАМИ И УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ Минакова Т. С., Сычев М. М., Мякин С. В., Фролкина К. А.	160
СИНТЕЗ EuFeO_3 ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ Миттова И. Я., Томина Е. В., Белашкова Ю. А., Гудкова Ю. Н., Бойков Н. И.	163
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЙОДА С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ Муратова Н. Г., Прялкин Б. С.	165
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМИ ПОРОШКАМИ САХАПТИНСКОГО ЦЕОЛИТА Назаренко О. Б., Мельникова Т. В.	169
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СУЛЬФОКАТИОНИТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПАРА-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА Нестерова Т. Н., Воронин И. О., Биленченко Н. В.	172
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ГИДРОКСИАПАТИТА Осмольская Е. О., Коротченко Н. М.	174
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ С ПРИВИТЫМИ СЛОЯМИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Пахнута Е. А., Слизов Ю. Г.	177
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕХНОЛОГИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАТАХ Петровская Т. С., Верещагин В. И., Игнатов В. П., Ботаева Л. Б.	180

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ СКАНДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ВОЛОКНИСТЫМ АЗОТФОСФОРСОДЕРЖАЩИМ ИОНИТОМ Пироженко К. Ю., Соколова Ю. В., Грачек В. И., Поликарпов А. П.....	183
ВЫДЕЛЕНИЕ ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СМЕСИ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ГЛИОКСАЛЯ Поздняков М. А., Рубцов К. В., Сорванов А. А., Филимошкин А. Г.....	185
РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕСТНЫХ АНЕСТЕТИКОВ НА ОСНОВЕ 1-(2-ЭТОКСИЭТИЛ)ПИПЕРИДОНА Пралиев К. Д., Исакова Т. К., Ибраева С. С., Пичхадзе Г. М.	188
МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ Пухова И. В., Рубцов К. В., Казаков А. В., Курзина И. А.	191
СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ В ЖИДКИХ И ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРАХ Прокопенко А. А., Кузнецова Р. Т.	194
СОСТАВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, СИНТЕЗИРОВАННОГО СЖИГАНИЕМ СМЕСИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ДИОКСИДАМИ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ В ВОЗДУХЕ Роот Л. О., Ильин А. П., Шинкевич Е. В., Козик В. В.....	197
ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ <i>n</i> -НОНАНА С ФТОР-, СЕРА- И КИСЛОРОД-СОДЕРЖАЩИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ Русакова Н. П., Орлов Ю. Д., Туровцев В. В., Чернова Е. М., Котомкин А. В.	200
СИНТЕЗ СЛОЖНОГО СУЛЬФИДА В СИСТЕМЕ $\text{EuS-Gd}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{2-x}\text{S}$ Русейкина А. В., Денисенко Ю. Г., Кольцов С. И.....	203
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ФТОРСОДЕРЖАЩИЙ ДИОКСИД ТИТАНА: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Садовников А. А., Баранчиков А. Е. ..	205
ВЫСОКОВОЛЬТНАЯ ВАРИСТОРНАЯ КЕРАМИКА С НИЗКИМ ТОКОМ УТЕЧКИ Савельев Ю. А., Тихомирова Е. Л., Нестеров Д. П., Громов О. Г.....	208
ФЕНОМЕН РЕНТГЕНОВСКИ-ИНДУЦИРОВАННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЛЕНКИ 4-((4-(<i>N,N</i> -дибутиламино)ФЕНИЛ)ДИАЗЕНИЛ)ДИФЕНИЛ-2,3',4'-ТРИКАРБОНИТРИЛА Селиванова Г. А.	211
СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 3,3',5,5'- ТЕТРАФЕНИЛ-4,4'-ДИБРОМ- <i>ms-aza-2,2'</i> -ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНА Синельников А. Н.	214
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ SiO_2 , МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ Сипягина Н. А., Лермонтов С. А., Малкова А. Н.....	217
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА КЕРАМИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ В ПРОЦЕССАХ ДЕКОЛОРИЗАЦИИ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ Скворцова Л. Н., Чухломина Л. Н., Бадмаева Д. Б.....	219
ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ В ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ СРЕДАХ Скворцова Л. Н., Шерстобоева М. В., Лысак И. А., Лысак Г. В.	222
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫСАЛИВАНИЯ МИКРОВОЛОКОН $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ИЗ РАСТВОРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ Смороков А. А.....	225
СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ Сорванов А. А., Поздняков М. А., Рубцов К. В., Филимошкин А. Г.....	227
НОВЫЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ Стеблевская Н. И., Белобелецкая М. В., Медков М. А.	229
МЕТАЛЛОДЕНДРИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ Свистунова И. В., Верховых Д. А.	232
АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРА, СОДЕРЖАЩЕГО КИСЛОРОД, МЕТОДОМ ЭСХА Тимофеева Л. П., Олишевец Л. И., Огнева Т. П.	234

МОНО- И БИЛИГАНДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ d-ЭЛЕМЕНТОВ С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ Тимофеев К. Л., Ахмедов Р. Л., Томилова Е. В., Пастушак Е. А., Скорик Н. А.....	236
ГЕЛЕОБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАПОЛНЕННЫЕ КОМПОЗИЦИИ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ Труфакина Л. М., Березина Е. М., Кучевская А. С.	239
ЭКОНОМИКА УПРОЧНЯЮЩЕГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ДЕЗАГЛОМЕРИРОВАННЫМИ НАНОАЛМАЗАМИ Трухина М. В., Мокоучина (Гнатюк) Т. В., Провоторов М. В., Винокуров В. А.	242
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 5-(ГЕТАРИЛМЕТИЛЕН)ГЕКСАГИДРОПИРИМИДИН-2,4,6-ТРИОНОВ Тырков А. Г., Юртаева Е. А.	245
ПРИРОДА ИММУНИТЕТА, ПАТОЛОГИЙ, В ТОМ ЧИСЛЕ И БИОМИНЕРАЛОВ Унгер Ф. Г., Цыро Л. В.....	247
4-(4-БРОМ-3,5-ДИМЕТИЛ-1Н-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ) БЕНЗАЛЬДЕГИД КАК РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЙ СИНТОН ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ Фазылов С. Д., Нуркенов О. А., Аринова А. Е., Сатпаева Ж. Б., Мулдахметов М. З.	250
СИНТЕЗ ПИРИДИНА И АЛКИЛ ПИРИДИНОВ В ПРИСУТСТВИИ МИКРО- И МИКРО-МЕЗО-МАКРОПОРИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ Филиппова Н. А., Аглиуллин М. Р., Григорьева Н. Г., Кутепов Б.И.....	253
СБОРКА И АТТЕСТАЦИЯ ТВЁРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_6$ Филонова Е. А., Гилёв А. Р., Скутина Л. С., Вылков А. И.	256
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiMoO}_6$ Филонова Е. А., Скутина Л. С., Русских О. В.	259
ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРОВ ДЛЯ СОРБЦИИ ЦЕЗИЯ Царенко Н. А., Стрельникова А. М., Ананьев А. В.....	262
ЛЮМИНОФОРЫ КРАСНОГО И ЗЕЛЕННОГО СВЕЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ, АКТИВИРОВАННОЙ ИОНАМИ Eu^{3+} И Tb^{3+} Цыретарова С. Ю., Кожевникова Н. М., Еремина Н. С.	264
PREPARATION OF VANADIUM-DOPED TITANIUM DIOXIDE NEUTRAL SOL AND ITS PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS UNDER LIGHT IRRADIATION Yu-Wen Chen.....	267
КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ БИЯДЕРНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ Черкасова Т. Г., Черкасова Е. В.....	270
СИНТЕЗ 2,2,4-ТРИМЕТИЛ-1,2-ДИГИДРОХИНОЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Шайхуллина Г. Н., Филиппова Н. А., Григорьева Н. Г., Кутепов Б. И.....	273
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВВЕДЕНИЕМ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРНОГО УГЛЕРОДА Шамсутдинова А. Н., Бричков А. С., Козик В. В.	276
СИНТЕЗ ПОЛИМАГНИЙФЕНИЛСИЛОКСАНА Шапкин Н. П., Капустина А. А., Гардионов С. В., Хальченко И. Г.....	278
СМАЗОЧНАЯ КОМПОЗИЦИЯ С АНТИПРИЖОГОВОЙ ДОБАВКОЙ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ АБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ Шевченко В. Г., Рябина А. В.....	282
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ИВАНЮКИТА-Na ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ Яничева Н. Ю., Калашникова Г. О., Ганичева Я. Ю.	284

CONTENTS

PHYSICAL–CHEMICAL PROPERTIES OF COMPOUND $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ FORMED IN SYSTEM $\text{CuInS}_2 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$ Shahri S. Abdullayeva, Ikhtiyar B. Bakhtiyarly, Vagif A. Gasimov, Faig M. Mammadov	6
PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF DIPYRROMETHENE BORON FLUORINATED COMPLEXES Iuliia V. Aksenova, Rimma T. Kuznetsova.....	9
SOL-GEL SYNTHESIS OF STRONTIUM ALUMINATE Evgeniya V. Akulova, Lyudmila N. Mishenina, Liliya A. Selyunina.....	11
SYNTHESIS OF THIOSEMICARBAZONE AND SEMICARBAZONE DERIVATIVES OF 3,6-DIAZAHOMOADAMANTANE Rahman Tama Haiwal Alasadi, Ebrahim Mohammed Hasan Senan, Alexey N. Proshin, Tatiana M. Serova, Anatoly Iv. Kuznetsov.....	15
SYNTHESIS AND STUDYING OF COMPOUNDS OF CHROMIUM(III) WITH SOME ORGANIC LIGANDS Rima R. Alimova, Nina A. Skorik.....	18
SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND PROPERTIES OF LOW-SYMMETRY BISMUTH MOLYBDATES $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ AND $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5-x\text{Fe}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ Ksenya V. Arishina, Zoya A. Michaylovskaya, Elena S. Buyanova, Maria V. Morozova.....	21
SORPTION ISOTHERMS OF COPPER AND SILVER ON MATERIAL BASED ON N-2-SULFOETHYLCHITOSAN Elena I. Bagazeeva, Yulia S. Petrova, Ludmila K. Neudachina	24
A STEREOSELECTIVITY OF THE ONE-STEP AMIDATION α -AMINO ACID BY THE AID OF THE DICHLORODIMETHYLSILANE Aleksandr N. Balaev, Kirill A. Okhmanovich.....	27
RECIPROCAL SOLUBILITY OF SALTS OF RARE EARTH ELEMENTS IN WATER AT 298 K Vera A. Batyeva, Larisa S. Grigor'eva.....	29
RESEARCHING PHOTONICS OF AZO-SUBSTITUTED DIPYRROMETHENE BORON FLUORINATED COMPLEXES WITH p- AND d-ELEMENTS Danil E. Bashkirtsev, Rimma T. Kuznetsova.....	32
IDENTIFICATION OF KINETIC PARAMETERS OF SOLID-STATE REACTION Ivan S. Bondarchuk, Ilya A. Zhukov, Vladimir V. Promakhov, Sergey A. Vorozhtsov.....	35
SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF LUMINESCENT PROPERTIES OF CALCIUM ALUMINATE PREPARED BY SOL-GEL TECHNOLOGY Tatyana M. Botvina, Liliya A. Selyunina.....	38
QUANTUM-CHEMICAL VISUALIZATION OF LACTIC AND GLYCOLIC CYCLIC DIESTERS Vladimir V. Botvin, Nadezhda S. Ogneva, Olga S. Gordeeva, Anatoliy G. Filimoshkin	40
SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPLEX OXIDES IN THE Y – Fe – Co – O SYSTEM Anna V. Bryuzgina, Anastasia S. Urusova, Vladimir A. Cherepanov	44
STUDY OF THE COMPOSITION AND STRUCTURE AND PHOSPHOANTIMONIC SULFURPHOSPHOANTIMONIC ACIDS Vladimir A. Burmistrov, Anastasia A. Abbasova.....	46
SYNTHESIS OF NEW 1,3-DiARYLSUBSTITUTED PYRAZOLES WITH CARBAMATE FUNCTION Anatoliy V. Velikorodov, Valentina A. Ionova.....	49
RESEARCH OF THE FACTORS AFFECTING THE FORMATION OF PARTICLES $\text{Ni}(\text{OH})_2$ IN A HIGHLY POROUS CARBON SUPPORT Aleksander N. Voropay, Valery M. Pugachev, Aleksander V. Samarov, Yuri A. Zakharov.....	52
ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS OF ORGANIC SUBSTANCES ON NANODIAMONDS Ekaterina N Vostrethova, Anastasiya V Nam, Nina A. Skorik	55
OBTAINING ORGANIC BINDERS OF THE NEW GENERATION, BY MODIFICATION OF CARBON NANO-OBJECTS Marina A. Vysotskaya, Svetlana Yu. Rusina.....	58
Sol-gel synthesis and phase formation of calcium magnesium aluminate $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ Ekaterina A. Gavrilenko, Luydmila N. Mishenina.....	60
A STUDY POLYMETALLIC ORGANOSILOXANES BY METHOD X-RAY DIFFRACTOMETRY Sergey V. Gardionov, Nikolay P. Shapkin, Mikhail I. Balanov.....	63
PHOTOSENSITIVE MATERIALS BASED ON FLLUCTS OF ORGANIC PHOTOCHROMS AND METAL-ORGANIC FRAMEWORKS Evgeni M. Glebov, Veronica V. Semionova, Sergei A. Sapchenko.....	65
SYNTHESIS OF POTASSIUM FLUOROOXALATE ZIRCONATES Marija M. Godneva, Marija P. R'iskina.....	68
SYNTHESIS OF OLIGOMERS FROM L-LACTIC ACIDS AND LACTIDE FROM THESE	

OLIGOMERS Olga S. Gordeeva, Vladimir V. Botvin, Anatoliy G. Filimoshkin.....	71
THE RESULTING NANOPARTICLES Ag_8SnS_6 IN DIMETHYLFORMAMIDE MEDIUM Gorkhmaz M. Huseynov.....	74
SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ Valeria V. Danilova, Olga S. Kaimieva, Maria V. Morozova, Elena S. Buyanova.....	77
PROCESSES OF SYNTHESIS, STRUCTURE AND FUNCTIONAL CHARACTERISTICS OF SOLID ELECTROLYTES BASED ON THE BISMUTH NIOBATES Yulia V. Emelyanova, Anastasiya N. Shatohina, Anastasiya A. Levina.....	79
SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES OF V, Zr – SUBSTITUTED BISMUTH MOLIBDATES $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ Kristina S. Eremina, Zoya A. Mikhailovskaya, Elena S. Buyanova, Maria V. Morozova.....	82
ADSORPTION OF BIOLOGICALLY ACTIVE NITRILES CONTAINING THE DIFENILOKSIDNY FRAGMENT ON THE EXTERNAL SURFACE OF CARBON NANOTUBES Tatyana A. Ermakova, Olesya A. Davletova, Aynur K. Kulbasova, Tatyana K. Korchagina, Yuri V. Popov.....	85
INTERACTION TRIPHENYLANTIMONY DIBROMIDE WITH UREA Vladimir V. Zhidkov, Irina V. Egorova, Ivan P. Grinishak.....	88
SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYCARBOXYLATE SURFACTANTS Nadezhda A. Zakharova, Eugene V. Gordeev, Eugene A. Indeikin.....	91
NEW PHASES OF VARIABLE COMPOSITION IN THE $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6\text{--Tl}_9\text{BiTe}_6$ SYSTEM Samira Z. Imamalieva, Turan M. Gasanly, Imamaddin R. Amiraslanov, Guntekin M. Shukurova, Fuad M. Sadygov.....	93
SYNTHESIS AND STRUCTURE OF NOVEL BISPIDINE DERIVATIVES Tynyshtyk K. Iskakova, Kaldybai D. Praliyev, Aigul Yer. Malmakova, Tulegen M. Seilkhanov.....	96
STUDY OF SECTION $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{S}_{11}\text{--In}_2\text{S}_3$ IN QUASIBINARY SYSTEM $\text{In}_2\text{S}_3\text{--SnS--Sb}_2\text{S}_3$ Elnara N. Ismayilova, Ruksana J. Gurbanova, Sharafat H. Mammadov, Ziyafet M. Mukhtarova, Fatma M. Mammadova.....	99
SYNTHESIS OF BISMUTH- AND NICKEL – CONTAINING LANTHANUM MANGANITES Olga S. Kaimieva, Maria V. Morozova, Elena S. Buyanova, Nadezda N. Tarakina.....	102
SYNTHESIS OF NEW POLYFUNCTIONAL MATERIALS ON AN NANO DESIGNER PRINCIPLE Galina O. Kalashnikova, Elena S. Zhitova, Yaroslava Yu. Ganicheva	104
SYNTHESIS OF CONJUGATES OF CHLORIN p6 CYCLOIMIDE WITH FULLERENE C60 Fatima M. Karmova, Victorya S. Lebedeva, Andrey F. Mironov.....	107
NANOCOMPOSITES ELECTRICAL CONDUCTIVITY BASED ON POLY-PARA-XYLYLENE + METALS Inna V. Klimenko, Sergey A. Zavyalov, Tat'yana S. Zhuravleva	110
CHARACTERISTICS OF CATHODIC DEPOSITION AND ANODIC OXIDATION OF Ni–Cu, Ni–Cd THIN FILMS Aelita A. Kubylinskaya, Natalya. V. Ivanova, Yuri A. Zakharov, Denis G. Yakubik.....	113
BENZOTRIAZOLE DERIVATIVES SORPTION FROM WATER-ACETONITRILE SOLUTION Svetlana V. Kurbatova, Sara A. Dzhabieva	117
HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPH OF DERIVATIVES OF 1, 2, 3, 4- TETRAHYDROQUINOLINE Svetlana V. Kurbatova, Nadezhda A. Nekrasova.....	119
THE STRUCTURE, PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES AND PROSPECTS OF DIPYRRINATES WITH p-AND d-ELEMENTS USING FOR OPTICAL DEVICES Rimma T. Kuznetsova, Yuliya V. Aksenova, Georgij V. Mayer, Elena V. Antina, Mihail B. Berezin, Tatyana A. Pavich, Sergej M. Arabei, Konstantin N. Solovyov.....	121
SOL-GEL SYNTHESIS OF MONOALUMINATE BARIUM USING MICROWAVE IRRADIATION Ekaterina E. Kuznetsova, Lyudmila N. Mishenina.....	124
SURFACE PROPERTIES SnO , OBTAINED MICROWAVE SYNTHESIS FROM AMMONIA AND CARBONATE SUSPENSIONS $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ Svetlana A. Kuznetsova, Alina A. Pichugina.	127
SYNTHESIS MULTINUCLEAR APOMETIC HYDROCARBONS AND THEIR DERIVATIVES BASED ON PETROCHEMICAL RAW MATERIALS Nina V. Lebedeva, George N. Koshel, Marina V. Postnova.....	130
THE INFLUENCE OF THE MODIFYING ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF LIQUID	

GLASS COMPOSITIONS FOR SILICATE COVERING RECEIVING Elena Yu. Lebedeva, Olga V. Kazmina.....	133
SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS $\text{La}_{1-x}\text{MxNb}_{1-y}\text{WyO}_{4\pm\delta}$ (M = Y, Bi) Anastasiya A. Levina, Zoya A. Mikhailovskaya, Elena S. Buyanova.....	136
MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF MAGNESIUM SILICATE IN THE PRESENCE OF HEXADECYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE Inna V. Loukhina, Anna Yu. Bugaeva, Boris N. Dudkin.....	139
PROMISING HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE-BASED CATALYSTS FOR SUZUKI-Miyaura cross-coupling reaction Nadezhda A. Lyubimova, Linda Zh. Nikoshvili, Mikhail G. Sulman, Esther M. Sulman.....	141
INFLUENCE OF ACCEPTOR DOPING ON THE PHYSICOCHEMICAL AND TRANSPORT PROPERTIES OF $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = Yb, Y, Cd, Sm, Nd) MATERIALS Julia G. Lyagaeva, Anatoly K. Demin, Dmitry A. Medvedev.....	143
SYNTHESIS NITRO DERIVATIVES OF IMIDAZOLE Victor S. Malkov, Sofya I. Belykh, Maria V. Lyapunova.....	146
CHARACTER OF CHEMICAL INTERACTIONS AND THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE SYSTEM $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ Asif N. Mamedov, Ixtiyar B. Bakhtiyarli, Mirsalim M. Asadov, Vilayat S. Mamedov, Sona A. Quliyeva, Sima N. Aliyeva.....	149
RESEARCH OF THE PHYSIC-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE OXIDES-HYDROXIDES OF ALUMINIUM WHICH UNDERWENT THERMAL TREATMENT Grigoriy V. Mamontov, Anna P. Zytkova, Alesya V. Livanova.....	152
PREPARATION OF BIOACTIVE POWDERS AND COATINGS BY PYROLYSIS OF ORGANIC SOLUTIONS Mikhail A. Medkov, Dina N. Grishchenko.....	155
SYNTHESIS OF AMPHIPHILIC FULLERENES BASED ON THE DERIVATIVES OF MALONIC AND DICHLOROACETIC ACIDS Mansur S. Miftahov, Yulia N. Biglova, Seda A. Torosyan, Vladimir V. Mikheev.....	157
PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF THE SURFACE OF BARIUM TITANAT MODIFIED WITH OXIDES AND CARBON NANOPARTICLES Tamara S. Minakova, Maxim M. Sychov, Sergey V. Myakin, Kseniya A. Frolkina.....	160
SYNTHESIS OF EuFeO_3 UNDER MICROWAVE RADIATION Irina Ya. Mittova, Elena V. Tomina, Yuliya A. Belashkova, Yuliya N. Gudkova, Nikolay I. Boykov.....	163
Molecular complexes of iodine with oxygen-containing compounds Nadiya G. Muratova, Boris S. Pryalkin.....	166
THERMAL STABILITY OF EPOXY COMPOSITES FILLED WITH FINE POWDER OF SAKHAPTINSK ZEOLITE Olga B. Nazarenko, Tatyana V. Melnikova.....	169
IMPROVING THE EFFICIENCY OF INVESTIGATIONS SULFUR CATION-EXCHANGE RESINS USED IN THE MANUFACTURE PARA-TERT-BUTYLPHENOL Tatyana N. Nesterova, Ilya O. Voronin, Natalya V. Bilenchchenko.....	172
EFFECT OF SOLID-PHASE SYNTHESIS ON THE PHASE COMPOSITION HYDROXYAPATITE Elena O. Osmolskaia, Natalya M. Korotchenko.....	174
PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SORBENTS WITH GRAFTED LAYERS OF TRANSITION METAL ACETYLACETONATES Evgeniya A. Pakhnutova, Yuri G. Slizhov.....	177
EFFECTIVENESS OF THE TECHNOLOGIES OF TITANIUM Tatiana S. Petrovskaya, Vladimir I. Vereschagin, Victor P. Ignatov, Larisa B. Botaeva.....	180
THE INVESTIGATION OF SCANDIUM SORPTION FROM SULFURIC ACID SOLUTION BY THE FIBROUS ION EXCHANGE RESIN CONTAINS NITROGEN AND PHOSPHORUS Kirill Yu. Pirozhenko, Yulia V. Sokolova, Valentina Iv. Grachek, Alexander P. Polikarpov.....	183
GLYOXYLIC ACID ISOLATION FROM THE MIXTURE OF GLYOXAL OXIDATION PRODUCTS Maxim A. Pozdniakov, Konstantin V. Rubtsov, Alexander A. Sorvanov, Anatoly G. Filimoshkin.....	186
THE DEVELOPMENT OF NOVEL LOCAL ANESTHETIC BASED ON 1-(2-ETHOXYETHYL) PIPERIDONE Kaldybai D. Praliyev, Tynyshtyk K. Iskakova, Symbat S. Ibrayeva, Guram M. Pichkhadze.....	189
MODIFICATION OF POLYMER SAMPLES BY ELECTRON BEAM TREATMENT Irina V. Puhova, Konstantin V. Rubtsov, Andrey V. Kazakov, Irina A. Kurzina.....	192

SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF DIPYRROMETHENE COMPLEXES WITH Zn IN LIQUID AND FROST SOLUTIONS Alexander A. Prokopenko, Rimma T. Kuznetsova.....	194
THE STRUCTURE OF THE COMPOSITE MATERIAL, SYNTHESIZED BY COMBUSTION OF THE MIXTURE OF ALUMINUM NANOPOWDER WITH TITANIUM AND ZIRCONIUM DIOXIDES IN AIR Liudmila O. Root, Alexander P. Ilyin, Ekaterina V. Shinkevich, Vladimir V. Kozik.....	197
STUDING THE ELECTRONIC STRUCTURE OF N-NONANE WITH FLUORO-, SULFUR- AND OXYGEN- CONTAINING SUBSTITUENTS Nataly P. Rusakova, Yuriy D. Orlov, Vladimir V. Turovtsev, Elena M. Chernova, Alexey V. Kotomkin.....	200
SYNTHESIS OF COMPLEX SULFIDE IN $\text{EuS-Gd}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{2-x}\text{S}$ – SYSTEM Anna V. Ruseikina, Yuriy G. Denisenko, Semyon Ig. Koltsov.....	203
SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTICACTIVITY NANOCRYSTALLINE FLUORINE-CONTAINING TITANIUM DIOXIDE Alexey A. Sadovnikov, Alexander E. Baranchikov.....	206
CERAMIC FOR VOLTAGE-CONTROLLED RESISTOR WITH LOW LEAKAGE CURRENT Yury A. Saveliev, Elena L. Tikhomirova, Dmitry P. Nesterov, Oleg G. Gromov.....	208
X-RAY-INDUCED PHASE TRANSITION PHENOMENON OF 4-((4-(DIBUTYLAMINO)PHENYL)DIAZENYL)BIPHENYL-2,3',4'-TRICARBONITRILE FILM Galina A. Selivanova.....	211
THE SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF 4,4-DIFLUORO-1,3,5,7-TETRAPHENYL-2,6-DIBROMO-4-BORA-3a,4a-DIAZA-s-INDACENE Alexander N. Sinelnikov.....	214
SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SiO_2 -BASED AEROGELS MODIFIED BY ORGANIC SUBSTITUENTS Nataliya A. Sipyagina, Sergey A. Lermontov, Alena N. Malkova.....	217
CATALYTIC ACTIVITY OF METAL-CONTAINING CERAMIC BASED COMPOSITES IN THE PROCESS OF DECOLORIZATION OF DYE SOLUTIONS UNDER UV-IRRADIATION Lidia N. Skvortsova, Liudmila N. Chukhlomina, Darima B. Badmaeva.....	219
INVESTIGATION OF ACID-BASED PROPERTIES OF FINE-FIBROUS POLYMERIC BASE SUPPORT IN AQUEOUS AND NON-AQUEOUS SOLUTIONS Lidija N. Skvortsova, Mariya V. Sherstoboeva, Iliya A. Lysak, Galina V. Lysak.....	222
THE SURVEY OF THE MICROFIBER $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ SALTING OUT PROCESS FROM THE SOLUTION BY HYDROCHLORIC ACID Andrey A. Smorokov.....	225
SYNTHESIS AND IDENTIFICATION OF GLYOXYLIC ACID ETHYL ESTER Alexander A. Sorvanov, Maxim A. Pozdniakov, Konstantin V. Rubtsov, Anatoly G. Filimoshkin.....	227
A NEW LOW-TEMPERATURE METHOD FOR SYNTHESIS OF FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON METAL OXIDES Nadezhda I. Steblevskaya, Margarita V. Belobeletckaya, Mikhail A. Medkov.....	230
METALLODENDRIMERS BASED ON METAL'S ACETILACETONATES Irina V. Svistunova, Daria A. Verkhovyykh.....	232
ANALYSIS THE SURFACE OF SILVER CONTAINING OXYGEN BY ESCA Ludmila P. Timofeeva, Ludmila I. Olishev, Tatyana P. Ogneva.....	234
MONO- AND BILIGANDCOMPOUNDS OF SOME d-ELEMENTS WITH BIOLOGICALLY ACTIVE LIGANDS Konstantin L. Timofeev, Rustam L. Akhmedov, Evgenia V. Tomilova, Evgenia V. Tomilova, Nina A. Skorik.....	236
GEL POLYMER FILLED COMPOSITIONS WITH REGULATEDSTRUCTURAL-MECHANICAL PROPERTIES Lyudmila M. Trufakina, Elena M. Berezina, Alexandra S. Kuchevskaya.....	239
ECONOMY OF hardenING MODIFICATION BY NON-agglomerated nanodiamonds Maria V. Trukhina, Tatiana V. Mokochunina (Gnatyuk), Michail V. Provotorov, Vladimir A. Vinokurov.....	242
METHOD OF PRODUCING 5-(GETARYLMETHYLEN)HEXAHYDROPIRIMIDIN-2,4,6-TRIONES Alexey G. Tyrkov, Ekaterina A. Yurtaeva.....	245
NATURE OF IMMUNITY, PATHOLOGIES, INCLUDING BIOMINERALS Feliks G. Unger, Larisa V. Tsyro.....	248
4- (4-BROMO-3,5-DIMETHYL-1H-PYRAZOL-1-YL) BENZALDEHYDE AS A REACTIVE SYNTHON FOR CHEMICAL CONVERSIONS Serik D. Fazylov, Oral A. Nurkenov, Anara E. Arinova, Zhanar B. Satpaeva, Marat M. Muldakhmetov.....	251
Synthesis of pyridine and alkylpyridine over micro- and micro-meso-macroporous zeolites	

Nadezhda A. Filippova, Marat R. Agliullin, Nellya G. Grigorieva, Boris I. Kytepov	254
CONSTRUCTION AND TESTING OF SOLID-OXIDE FUEL CELL ON THE BASIS Sr ₂ Ni _{0,75} Mg _{0,25} MoO ₆ DOUBLE PEROVSKITE Elena A. Filonova, Artem R. Gilev, Lubov S. Skutina, Aleksey I. Vylkov.....	257
CATALYTIC ACTIVITY OF DOUBLE PEROVSKITES Sr _{2-x} Ba _x NiMoO ₆ Elena A. Filonova, Lubov S. Skutina, Olga V. Russkikh.....	260
INVESTIGATION OF SOLID EXTRACTANTS CONTAINING CROWN ETHERS FOR THE SORPTION OF CESIUM Nadezhda A. Tsarenko, Aleksandra M. Strelnikova, Aleksey V. Ananiev RED AND GREEN PHOSPHORS BASED ON OXIDE GLASS-CERAMICS DOPED WITH Eu ³⁺ AND Tb ³⁺ Seseg Yu. Tsyretarova, Nina M. Kozhevnikova, Nina S. Eremina.....	262
PREPARATION OF VANADIUM-DOPED TITANIUM DIOXIDE NEUTRAL SOL AND ITS PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS UNDER LIGHT IRRADIATION Yu-Wen Chen, Jyh- Ying Chang and Benjawan Moongraksathum.....	265
CRUSTAL STRUCTURES OF BINUCLEAR COORDINATION COMPOUNDS OF RARE- EARTH METALS Tatyana G. Cherkasova, Elizaveta V. Cherkasova	267
SYNTHESIS OF 2,2,4-TRIMETHYL-1,2-DIGYDROQUINOLINE over ZEOLITE CATALYST Gulnur N. Shaichullina, Nadezhda A. Filippova, Nellya G. Grigor'eva, Boris I. Kytepov	270
CHROMATOGRAPHIC STUDY COMMERCIAL GASOLINE, MODIFIED BY INTRODUCTION OF ADDITIVES BASED ON NANOSTRUCTURED CARBON Anastasia N. Shamsutdinova, Anton S. Brichkov, Vladimir V. Kozik.....	273
SYNTHESIS OF POLIMAGNEZIUMFENILSILOKSAN Nikolay P. Shapkin, Alevtina A. Kapustina, Sergey V. Gardionov, Irina G. Khalchenko.....	276
LUBRICATING COMPOSITION WITH ANTI BURN ADDITIVE FOR ABRASIVE PROCESSING IMPROVED Vladimir G. Shevchenko, Anna V. Ryabina.....	279
HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF IVANYUKITE-Na FROM MINERAL RAW MATERIALS OF THE MURMANSK REGION Nataliya Yu. Yanicheva, Galina O. Kalashnikova, Yaroslava Yu. Ganicheva.....	282
	285

Научное издание

**ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И ТЕХНОЛОГИИ**

Материалы Международной научной конференции
21–22 мая 2015 г.
Том 2

MULTIFUNCTIONAL CHEMICAL MATERIALS AND TECHNOLOGIES

Abstracts International scientific conference
May 21–22, 2015
Vol. 2

Издание подготовлено в авторской редакции

Подписано к печати 5.05.2015 г. Формат 60×84¹/₈.

Бумага для офисной техники. Гарнитура Times.

Усл. печ. л. 34,6.

Тираж 100 экз. Заказ № 999.

Отпечатано на оборудовании

Издательского Дома

Томского государственного университета

634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Тел. 8+(382-2)–53-15-28

Сайт: <http://publish.tsu.ru>

E-mail: rio.tsu@mail.ru

ISBN 978-5-94621-462-9



9 785946 214629