
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Международной научной конференции

22 – 25 мая 2019 г.



Томск 2019

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

П 501 Полифункциональные химические материалы и технологии. Сборник статей. Том 2. / Под ред. Ю.Г.Слижова. «Офсет Центр», Томск, 2019. 196 с.

ISBN 978-5-6042143-9-8

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

Ответственность за содержание публикуемых материалов несут их авторы

ISBN 978-5-6042143-9-8

© Томский государственный университет, 2019

MINISTRY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION OF THE RUSSIAN FEDERATION

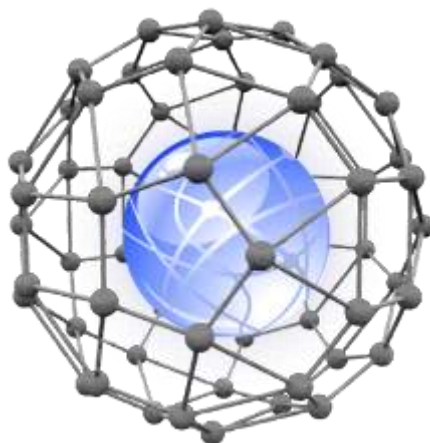
NATIONAL RESEARCH TOMSK STATE UNIVERSITY

CHEMISTRY DEPARTMENT

MULTIFUNCTIONAL CHEMICAL MATERIALS AND TECHNOLOGIES

Abstracts International scientific conference

May 22 – 25, 2019



Tomsk 2019

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. "Ofset Center", Tomsk, 2019. 196 с.

ISBN 978-5-6042143-9-8

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

Responsibility for the content of published materials are their authors

ISBN 978-5-6042143-9-8

© Tomsk State University, 2019

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 547.024

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ТРЕТ-БУТИЛНИТРОМОЧЕВИНЫ THE METHOD OF PRODUCING TERT-BUTYLNITROSAMINE

Ермошина В.А., Ильясов С.Г.
Ermoshina V.A., Ilysov S.G.

Институт проблем химико-энергетических технологий сибирское отделение Российской академии наук, Бийск, Россия
e-mail: ermoshina1993@list.ru

This paper presents the results of experiments on the selection of the nitrating system for the nitration reaction of tert-butyl urea (TBM) with the preservation of the tert-butylamine group in the structure. These studies will help to further vary the conditions of nitration and alternately replace in the structure of tert-butylamine group and amino group on nitrogroup, which makes it possible to synthesize new explosives.

Целенаправленный синтез нитропроизводных мочевины привлекает, прежде всего, тем, что мочевина является доступным отечественным коммерческим продуктом, и на ее основе уже есть известные высокоэнергетические соединения. Судя по структурной формуле мочевины нитрование может быть осуществлено по месту содержащихся в ней атомов азота, содержание которого в мочеине высокое – 47 %. Однако к настоящему времени получены и выделены только нитро- [1] и динитромочевина, получить тринитро- и тетранитропроизводные мочевины не удалось, хотя механистические барьеры для добавления более двух нитрогрупп к родительской молекуле отсутствуют. При нитровании ДНМ до тетранитромочевины могут возникнуть проблемы в подборе нитрующего агента, т.к ДНМ является сильной кислотой. А в связи с этим интересно исследовать возможность получения продуктов замещения одного или двух водородных атомов в молекуле алкильными группами. Для наших исследований мы выбрали трет-бутилпроизводные органических соединений, т.к трет-бутиламинная группа является легкоуходящей при нитровании.

Трет-бутилмочевину, которая получается при замещении нитрогруппы в нитромочевине на трет-бутиламинную группу [2], нитровали смесью концентрированной азотной кислоты (АК) и уксусного ангидрида (УА), в результате чего была получена трет-бутилнитромочевина (нитроТБМ), схема синтеза представлена на рис. 1.

Строение нитроТБМ было подтверждено ЯМР и ИК-спектроскопией.

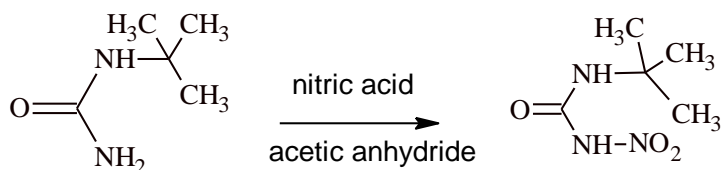


Рис. 1. Схема синтеза трет-бутилнитромочевины

На ИК- спектре полученного соединения присутствуют полосы поглощения, характерные для нитрогруппы, валентные (ν) асимметричные колебания 1542 см^{-1} и ν симметричные колебания 1343 см^{-1} . Дублет, находящийся в точках поглощения 1402 см^{-1} и 1366 см^{-1} , относится к деформационным (δ) колебаниям трет-бутиламинной группы, а так же к ней относятся скелетные колебания 1265 см^{-1} и 1221 см^{-1} . Пик поглощения группы $\text{C}=\text{O}$ находится на 1694 см^{-1} . Поглощения в области 3364 см^{-1} вызвано ν колебаниями связи $\text{N}-\text{H}$, поглощение в области 1591 см^{-1} определяется δ колебаниями аминогруппы.

Показатель преломления $n = 1,46173$.

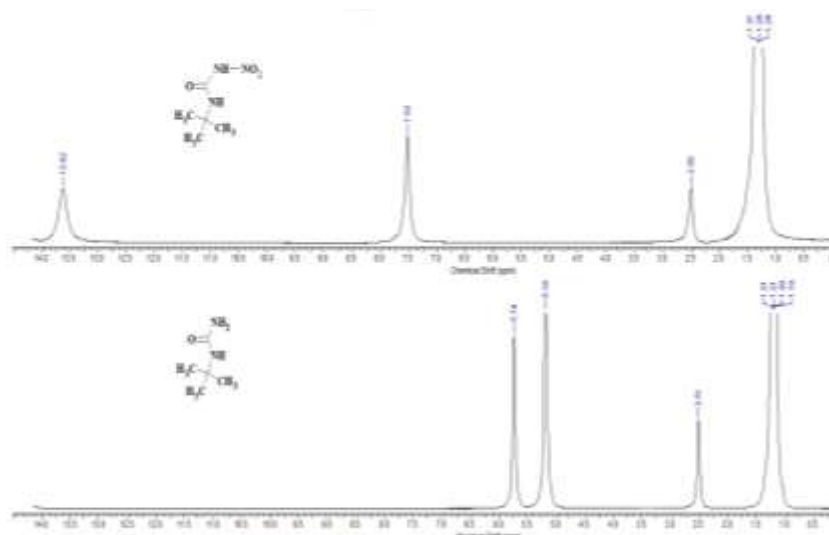


Рис. 2. Сравнение ^1H спектров ТБМ и НитроТБМ

На рис. 2 представлены спектры сравнения ^1H исходного соединения ТБМ и полученного нитропроизводного. На спектре видно, что произошло смещение полосы N-H группы связанной с трет-бутиламинной группой и появилась новая полоса поглощения N-H группы, связанной с нитроаминной группой. При этом сохраняется и отчетливо проявляется сигнал, характерный для трет-бутиламинной группы в области 1,31–1,29 м.д. Из приведенного ЯМР спектра следует, что в результате нитрования ТБМ смесью концентрированной АК и УА образуется новое соединение нитроТБМ, которое ранее не было описано в литературе.

УФ спектр чистого образца, снятого в воде, выражен максимумом поглощения на 240 нм. Аналогичные исследования по нитрованию ТБМ были проведены с использованием серно-азотной смеси (САС) по схеме, представленной на рис. 3. Реакцию проводили при отрицательной температуре. По окончании времени выдержки реакционную массу выливали в лед, наблюдалось выпадение осадка белого цвета.

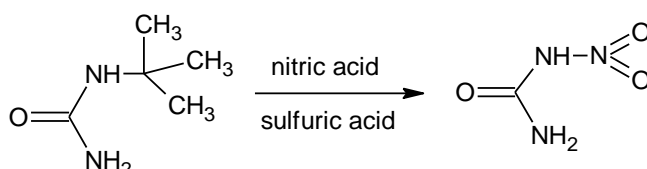


Рис. 3. Схема нитрования ТБМ серно-азотной смесью

В результате была получена нитромочевина, ИК и ЯМР-спектры которой, совпадают с литературными данными. Таким образом, можно сделать выводы, что при нитровании ТБМ АК в среде УА, нитрование осуществляется по месту нахождения протона в аминной группе, в то время как при тех же условиях в среде САС замещению на нитрогруппу подвергается трет-бутиламинная группа, что приводит к образованию нитромочевины.

Работа выполнена при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Список литературы

1. *Pyasov S.G., Sakovich G.V., Lobanova A.A.* Synthesis, structure, and properties of N'N'-dinitrourea, Propellants, explosives, pyrotechnics. 2013. № 3. Т. 38. С. 327–334.
2. *Ермошина В.А., Ильясов Д.С., Ильясов С.Г.* Разработка способа получения нитрата трет-бутилмочевины // Ползуновский вестник. 2016. № 4. Т.1. С.108–112.

УДК 547.1'13: 546.725: 546.924:546.98

ИЗУЧЕНИЕ ТРЁХЪЯДЕРНЫХ ФЕНИЛВИНИЛИДЕНОВЫХ КЛАСТЕРОВ С МЕТАЛЛООСТОВОМ ReFeM (M = Pt, Pd) МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОХИМИИ И ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ

STUDING OF TRINUCLEAR PENYL VINYLIDENE CLUSTERS WITH ReFeM (M = Pt, Pd) METAL CORE BY ELECTROCHEMISTRY AND ESR SPECTROSCOPY

Зимонин Д.В.¹, Верпекин В.В.¹, Бурмакина Г.В.^{1,2}, Максимов Н.Г.¹, Чудин О.С.¹, Рубайло А. И.^{1,2}.

Zimonin D.V.¹, Verpikin V.V.¹, Burmakina G.V.^{1,2}, Maksimov N.G.¹, Chudin O.S.¹, Rubaylo A.I.^{1,2}

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия

²Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия

e-mail: zimonind89@mail.ru

The redox properties of trinuclear clusters are studied. It is shown that redox transformations of trinuclear clusters with **ReFePt** and **ReFePd** metal cores proceed according to different schemes.

Методами классической полярографии на ртутном капельном электроде (р.к.э.), циклической вольтамперометрии и электролиза при контролируемом потенциале (ЭКП), с последующей идентификацией продуктов методами ИК и ЭПР спектроскопии, на платиновом и стеклоуглеродном (СУ) электродах исследованы редокс-превращения трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых кластеров: $\text{Cp}(\text{CO})_5\text{ReFeM}(\mu_3\text{-C=CHPh})\text{LL}'$ [M = Pt; L = CO, L' = PPh₃ (1); L = CO, L' = P(OPrⁱ)₃ (2), L = L' = P(OPrⁱ)₃ (3); LL' = dppe (4), (dppp) (5); M = Pd, LL' = dppe (6), dppp (7)].

Показано, что кластеры **1-7** окисляются и восстанавливаются в несколько стадий (рис. 1). Одноэлектронное восстановление трехъядерных кластеров **1-7** протекает квазиобратимо (рис. 1II) с образованием анион-радикалов **1⁻-7⁻**:

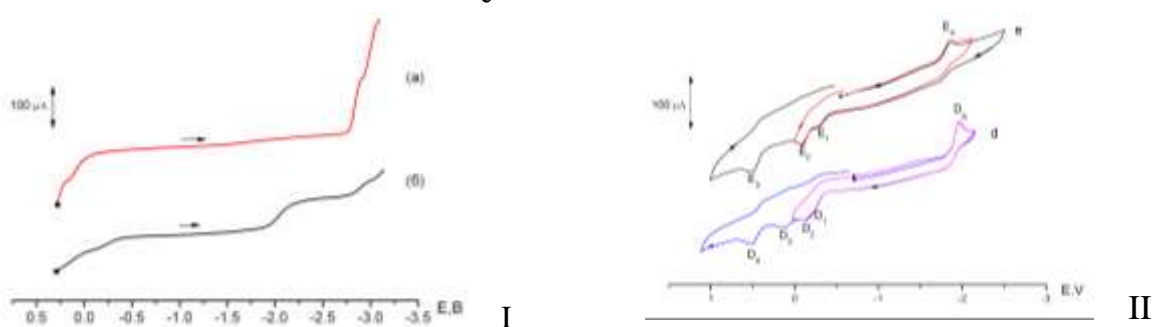
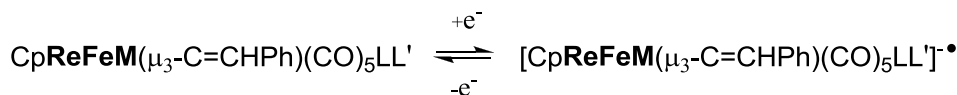
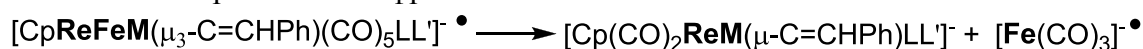


Рис. 1. (I) - Полярограммы на р.к.э.: а - $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{dppp})$, б – кластера **5**; (II) - ЦВА на СУ электроде кластеров: d - **6**, e - **7** (MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, Ag/0.1 M AgNO₃ в MeCN, C = 2 mM, V = 25 В/с)

Дальнейшие превращения **1⁻-7⁻** (рис. 1II) приводят к образованию биядерных **ReM** комплексов и железокарбонильных фрагментов:



Одноэлектронное окисление кластеров **1-7** приводит к образованию катион-радикалов, изученных методом ЭПР спектроскопии (рис. 2):

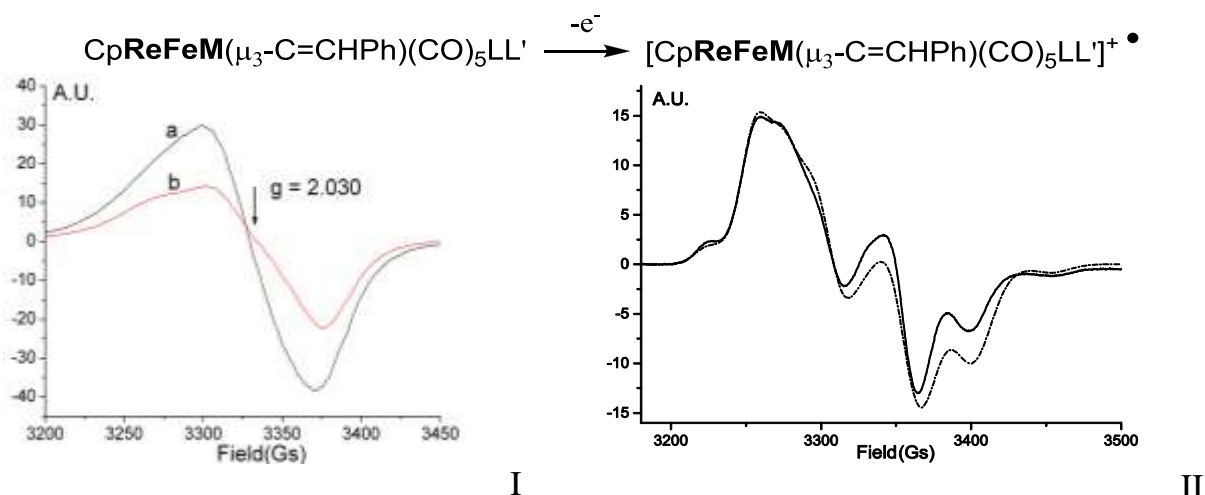
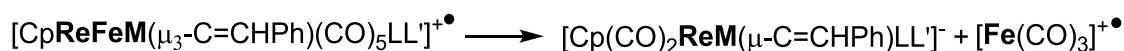
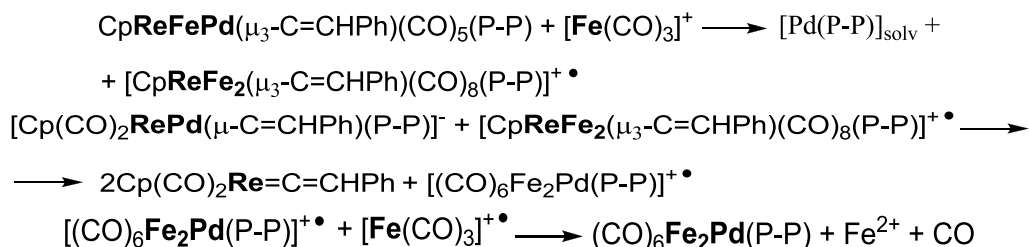


Рис. 2. Спектры ЭПР (I) – кластера **6** и $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$, предварительно выдержанной при комнатной температуре в течение 2.5 мин (a), 7.5 мин (b); (II) – кластера **5** и $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$ в CH_2Cl_2 (сплошная линия) и модельного спектра (штрих пунктирная линия) ($T = 90 \text{ K}$, $C = 1 \text{ mM}$, CH_2Cl_2)

Образующиеся на первой стадии окисления $1^{+ \cdot} - 7^{+ \cdot}$ распадаются на биядерные **ReM** комплексы (рис. 1I) и железокарбонильный фрагмент:



Однако, методом ЭКП, а также химическим окислением **1-7** с использованием FcBF_4 , установлено, что конечными продуктами окисления **ReFePt** кластеров **1-5** являются биядерные **RePt** комплексы и фрагмент $[\text{Fe}(\text{CO})_3]^{+ \cdot}$, а в случае **ReFePd** кластеров **6, 7** наблюдается протекание дальнейших реакций с образованием **Fe₂Pd** кластеров и моноядерного комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re=C=CHPh}$:



Таким образом, редокс-превращения кластеров с металлоостовами **ReFePt** (**1-5**) и **ReFePd** (**6, 7**) протекают по разным схемам, которые, в основном, зависят от природы атома металла **Pt** или **Pd**. Вероятно, это связано с тем, что согласно данным ЭПР спектроскопии, распределение спиновой плотности в **ReFePt** катион-радикалах $1^{+ \cdot} - 5^{+ \cdot}$ соответствует ее локализации на атомах железа и платины, в то время как в **ReFePd** катион-радикалах $6^{+ \cdot}, 7^{+ \cdot}$ – преимущественно в области атомов железа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта «Новые соединения на основе золота и благородных металлов: синтез, физико-химические свойства, каталитическая способность» (грант №18-43-240010).

УДК 519.6, 541.124/128

**НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ТЕРМАЛЬНО АКТИВИРОВАННОЙ ЗАМЕДЛЕННОЙ
ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ ДЛЯ ОСИД**
**NEW MATERIALS WITH THERMALLY ACTIVATED DELAYED LUMINESCENCE
FOR OLED**

Измайлова Н.В., Самсонова Л.Г.

Izmailova N.V., Samsonova L.G.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

e-mail: izmailova.sfti@gmail.com

The fluorescence and phosphorescence of new organic molecules with thermally activated delayed fluorescence in solutions and films were studied. The energy gap between S_1 and T_1 electronically excited states was estimated and the electroluminescent properties of molecules were predicted.

В настоящее время более 100 лабораторий в мире занимаются исследованиями и разработкой органических светоизлучающих диодов (ОСИД). Основным компонентом ОСИД является органический светоизлучающий слой, от характеристик которого зависят итоговые характеристики устройства. Поиск новых материалов для ОСИД является актуальной задачей современной органической электроники.

Согласно квантовой статистике при электровозбуждении 75 % экситонов образуются в триплетном T_1 состоянии, излучение с которого запрещено правилами отбора и только 25 % – в синглетном S_1 . Частичный переход из T_1 в излучающее S_1 состояние возможен в молекулах с малым энергетическим зазором между этими состояниями. В связи с этим синтез и изучение таких веществ является актуальным [1].

Объектами исследования выбраны органические молекулы, синтезированные в институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка): 2,8-бис[N,N-ди(4-метоксифенил)амино]дибензотиофен-S,S-диоксид (шифр L1); 2-N,2-N,8-N-тетракис(4-метоксифенил) – (дибензотиофен-5,5-диоксид)-2,8-диамин (шифр L2).

Электронные спектры поглощения исследованы в растворах хлороформа и этанола (рис. 1). Для оценки энергетической щели $\Delta(S_1-T_1)$ изучены спектры флуоресценции, замедленной флуоресценции при комнатной температуре и фосфоресценции при температуре жидкого азота. На рис. 2 и 3 приведены соответствующие спектры для соединений L1 и L2. Величина энергетической щели между синглетным и триплетным состояниями получена по разности положения максимумов полос флуоресценции и фосфоресценции. В таблице приведены полученные данные.

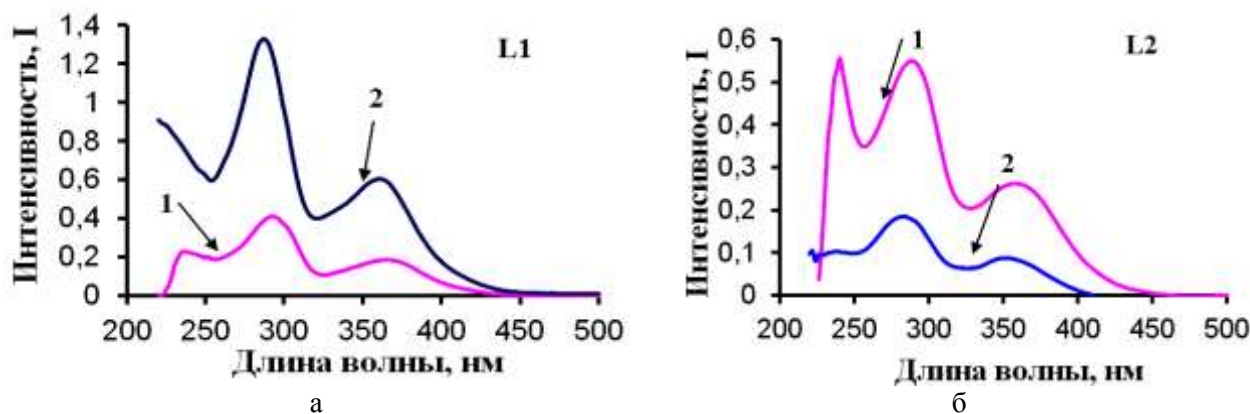


Рис. 1. Спектры поглощения в растворах хлороформа и этанола (кривые 1 и 2): а – L1; б – L2. Положение максимумов: 292 нм, 368 нм (L1, кривая 1); 287 нм, 363 нм (L1, кривая 2); 290 нм, 354 нм (L2, кривая 1); 282 нм, 354 нм (L2, кривая 2)

Максимумы полос флуоресценции и фосфоресценции при 77 К в пленке ТВО.
Величина энергетической щели $\Delta(S_1-T_1)$

Соединение	$\lambda_{\text{флуор.}}, \text{нм}, (\nu_{\text{флу.}}, \text{см}^{-1})$	$\lambda_{\text{фосфор.}}, \text{нм}, (\nu_{\text{фосфор.}}, \text{см}^{-1})$	$\Delta(S_1-T_1), \text{см}^{-1} (\text{эВ})$
L1	484 (20703)	536 (18656)	2046 (0,25)
L2	527 (18975)	557 (17953)	1022 (0,13)

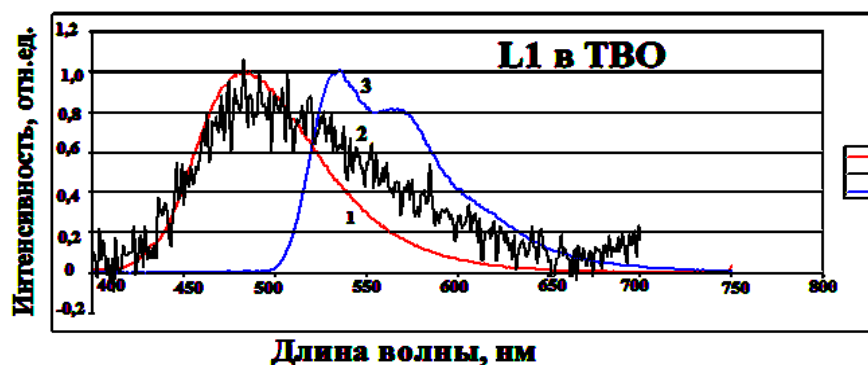


Рис. 2. Спектры флуоресценции (1) и замедленной флуоресценции (2) при $T=296$ К, фосфоресценции (3) при $T=77$ К соединения L1 в пленке ТВО

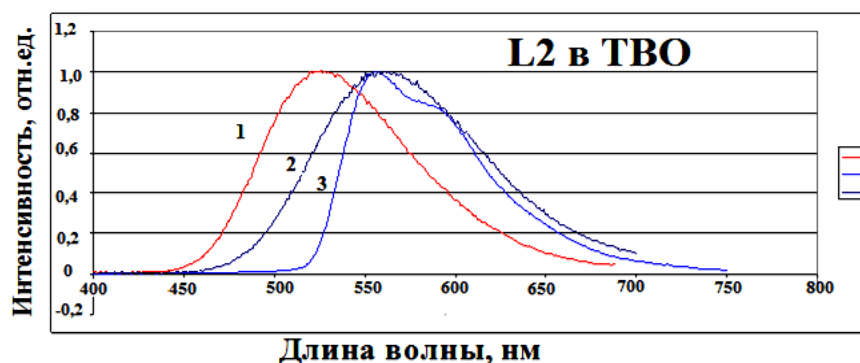


Рис. 3. Спектры флуоресценции (1) и замедленной флуоресценции (2) при $T=296$ К, фосфоресценции (3) при $T=77$ К соединения L2 в пленке ТВО

Из данных таблицы следует, что разница между синглетным S_1 и триплетным T_1 уровнями у соединения L2 составляет 0,13 eV, что почти в два раза меньше, чем для соединения L1 (0,25 eV). Следовательно, в люминесценцию соединения L2 существенный вклад вносит механизм термально активированной замедленной флуоресценции, способствуя повышению количества высветившихся экситонов. На основании полученных данных можно ожидать, что соединение L2 в ОСИД устройствах будет давать более яркое свечение, чем L1 [2].

Список литературы

1. Dias F.B., Penfold T.J., Monkman A.P. Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules // Methods and Applications In Fluorescence, 2017. Vol. 5. № 1. P. 1–25.
2. Gadirov R.M., Valiev R.R., Samsonova L.G., Degtyarenko K.M., Izmailova N.V., Odod A.V., Krasnikova S.S., Yakushchenko I.K., Kopylova T.N. Thermally activated delayed fluorescence in dibenzothiophene sulfone derivatives: theory and experiment // Chemical Physics Letters. 2019. Vol. 717. P. 53–58.

УДК 547.823:615.212

**ПОИСК НОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ С ПРОТИВОМИКРОБНЫМ
ДЕЙСТВИЕМ В РЯДУ АМИДОВ АДАМАНТАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ
THE SEARCH OF NEW DRUGS WITH ANTIMICROBIAL ACTION IN SERIES OF
AMIDES OF ADAMANTAN CARBOXYLIC ACID**

**Исаева У.Б.^{1,2}, Ахметова Г.С.¹, Пралиев К.Д.¹,
Датхаев У.М.², Омырзаков М.Т.³, Абдамбаев Д.А.^{1,2}, Сейлханов О.Т.⁴
Akhmetova G.S.¹, Issayeva U.B.^{1,2}, Praliyev K.D.¹,
Datkhayev U.M.², Omyrzakov M.T.³, Abdambayev D.A.^{1,2}, Seilhanov O.T.⁴**

¹АО «Институт химических наук им А.Б.Бектурова», Алматы, Казахстан

²АО «Национальный медицинский университет», Алматы, Казахстан

³ТОО «GxPCompany», Алматы, Казахстан

⁴Кокшетауский Государственный университет им. Ш. Уалиханова, Кокшетау, Казахстан

e-mail: ulyajan_1603@mail.ru

Within of this study, amides of adamantanecarboxylic acid were synthesized by acylation of a number of cyclic amines: piperidine, morpholine, tiomorpholine, phenylpiperazine and diphenylmethyl piperazine under the conditions of the Schotten-Baumann reaction. The reaction was carried out in absolute benzene with cooling and the ratio amine: acylating agent = 2 : 1.

К настоящему периоду в мире циркулируют тысячи опасных инфекционных заболеваний, которые способны заражать сельскохозяйственные растения, домашних животных, а также человека. Кроме того, постоянно поступает информация о возникновении новых, ранее неизвестных инфекционных заболеваний. Ввиду крайне высокой генетической изменчивости вирусных возбудителей инфекций, проблема терапии усложняется возникновением лекарственно устойчивых форм возбудителей, для лечения которых требуются эффективные средства лечения. Кроме того, зачастую, разрабатываемые препараты, обладают высокой токсичностью для клеток живого организма. Вследствие чего, несмотря на успехи фармацевтической отрасли, поиск и разработка эффективных и безопасных лекарственных средств остаются чрезвычайно актуальными.

За почти двухвековую историю органической химии создано более десяти миллионов индивидуальных веществ. Синтез новых органических соединений приобретает все более широкий размах, что диктуется, прежде всего, необходимостью расширения фундаментальных задач. Одной из таких задач является расширение арсенала доступных, надежных и эффективных лекарственных препаратов для профилактики и лечения заболевания человека. Поиск новых соединений, обладающих антимикробным и вирулицидным действием, в том числе обладающих способностью вызывать реверсию лекарственной чувствительности, является одним из наиболее приоритетных направлений в сфере разработки противоинфекционных препаратов.

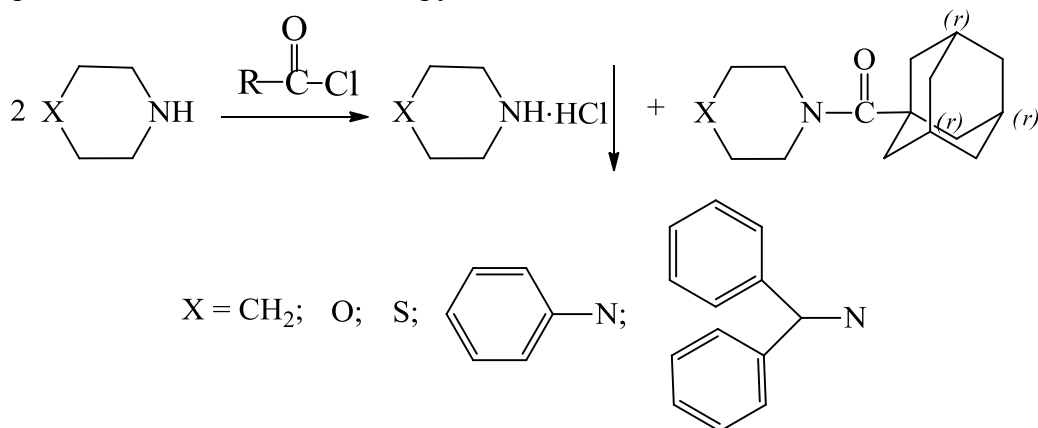
Одним из подходов увеличения количества эффективных терапевтических средств, является модификация существующих, но утративших терапевтический эффект, коммерческих препаратов различными лигандами. Пути решения этих задач привлекают ультрасовременные исследовательские и наукоемкие производственные технологии для раскрытия потенциала уже отработанных соединений.

В настоящее время наблюдается настоящий «бум» в синтетической химии амидов карбоновых кислот. Актуальность проводимых в данном направлении исследований опираются на сведения из литературных данных. Благодаря различным свойствам, амиды становятся новой группой лекарств. Как показывают литературные данные, эти физиологически активные молекулы обладают широким функциональным спектром посредством многократных механизмов действия.

У них выявлено несколько функциональных действий, которые делают их весьма

перспективными в разработке новых препаратов.

С целью синтетической сборки фармакофорных структурных фрагментов, придающих молекуле заданный тип биоактивности, в рамках настоящей работы проведена целенаправленная модификация, позволяющая объединить в одну молекулу фармакофорные группы, являющимися аналогами природных алкалоидов – пиперидиновый, морфолиновый, тиоморфолиновый, фенилпиперазиновый, дифенилметилпиперазиновый фрагменты и адамантановый, что очевидно, может привести к новым потенциально биологически активным соединениям. С этой целью нами проведено ацилирование циклических аминов: пиперидина, морфолина, тиоморфолина, фенилпиперазина, дифенилметилпиперазина с адамантанкарбонилхлоридами по Шоттен-Бауману. Реакцию проводили в абсолютном бензоле при охлаждении. Амин : ацилирующий агент взяты в соотношении 2:1.



Реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч. Контроль за ходом реакции проводили по ТСХ. Выпавший осадок гидрохлоридов исходных аминов отфильтровывали, маточник упаривали досуха, остаток, представляет собой целевые продукты реакции – амиды карбоновых кислот. Синтезированные амиды представляют собой кристаллические соединения с четкой температурой плавления.

Структуры полученных соединений охарактеризованы на основании данных ИК, ЯМР спектроскопии, индивидуальность - тонкослойной хроматографией.

В ИК спектрах амидов исчезают полосы поглощения N-H при 3500–3300 см⁻¹, и наблюдаются интенсивные полосы поглощения карбонил амидной группы (C=O) в области 1613–1628 см⁻¹, а также полосы поглощения в области 2899–2905 см⁻¹, свидетельствующие о валентных колебаниях насыщенных метиленовых групп.

В спектре ЯМР¹³С целевых амидов адамантанкарбоновой кислоты наблюдаются наличие синглетных сигналов карбонил амидной группы наблюдается при 175,53–175,92 м.д.

С целью изучения биологической активности синтезированы соответствующие комплексы включения амидов с β-циклодекстрином.

Среди изученных на биологическую активность соединений обнаружены образцы, подавляющие рост болезнетворных бактерий, улучшающие показатели крови экспериментальных животных с искусственным иммунодефицитом.

В ходе проведенных микробиологических исследований в опытах *in vitro* также показано, что соединение под шифром АІР-10 обладает выраженной антимикробной активностью ко всем взятым в эксперимент музейным штаммам микроорганизмов: в отношении культур *S. aureus* ATCC 6538-Р, *E. coli* ATCC 8739, культуры *C.albicans* ATCC 10231.

УДК 547-314 + 54.057

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ- ϵ -КАПРОЛАКТОНА И ГИДРОКСИАПАТИТА МЕТОДАМИ МЕХАНИЧЕСКОГО СМЕШЕНИЯ И IN SITU

PREPARATION OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLY- ϵ -CAPROLACTONE AND HYDROXYAPATITE BY METHODS OF MECHANICAL MIXING AND IN SITU

Карасева С.А., Ботвин В.В.

Karaseva S.A., Botvin V.V.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

e-mail: svetlana_karasyova_1997@mail.ru

In this investigation composite materials based on poly- ϵ -caprolactone and hydroxyapatite using mechanical mixing and *in situ* were obtained. Properties of obtained composites were studied by IR-spectroscopy, gel permeation chromatography and scanning electron microscopy.

В настоящее время в материаловедении на передний план выходят материалы на основе биоразлагаемых полимеров, что связано с их экологической безопасностью и возможностью использовать в различных отраслях современного производства. К таким полимерам относится класс биоразлагаемых полиэфиров, сочетающих в себе преимущества синтетических и природных полимеров. Одним из представителей биоразлагаемых полиэфиров является поли- ϵ -капролактон (ПКЛ) – продукт полимеризации ϵ -капролактона, содержащего в цикле сложноэфирную группу. ПКЛ благодаря своим физико-химическим свойствам и биосовместимости с успехом применяется в различных отраслях медицины, особенно в инженерии костных тканей. На основе ПКЛ и различных наполнителей неорганической природы создают материалы для имплантации костных тканей. В качестве неорганического наполнителя чаще всего выступает гидроксиапатит (ГА) – главный неорганический компонент костей. Свойства композитных материалов определяются не только молекулярно-массовыми характеристиками полимерной матрицы, но и способом получения таких материалов. Наиболее хорошо изученными и универсальными являются способы синтеза композитов путем механического смешения, но не всегда получаемые материалы имеют необходимые показатели прочностных характеристик. Малоизученным и перспективным методом синтеза композитов является *in situ* метод, позволяющий получать материалы с улучшенными свойствами.

Цель работы – подбор оптимальных условий синтеза поли- ϵ -капролактона с высокой молекулярной массой (ММ) и узким молекулярно-массовым распределением (ММР), а также получение и изучение некоторых физико-химических свойств композиционных материалов на основе ПКЛ и ГА, полученных методами механического смешения и *in situ*.

ГА получали жидкофазным методом по методике, описанной в [1]. Для получения композитов механическим смешением был взят ПКЛ со среднемассовой ММ (\overline{M}_w) 74100 г/моль и ММР, равным 3.3, полученный с использованием каталитической системы октоат олова (II) – лауриловый спирт при соотношении $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]:[\text{лауриловый спирт}]$ 1:1 и $T=160$ °С. Композиционные материалы с соотношением ПКЛ/ГА 90/10, 80/20 и 70/30 были получены смешением раствора ПКЛ в хлороформе ($c = 0,1$ г/мл) и порошка ГА при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (ИКА С – MAG HS 4). Полученную суспензию обрабатывали в ультразвуковой ванне (JEIOTECH), затем отливали образцы в виде пленок.

При получении композитов методом *in situ* реакционные системы готовили в перчаточном боксе, который предварительно продували азотом для создания инертной атмосферы. Затем в две колбы помещали по 20 г ϵ -капролактона и $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, количество которого рассчитывали из соотношения [мономер]:[инициатор] 2000:1. В первую колбу

добавляли 2 масс. % гидроксиапатита (композит 1 – К1), во вторую – 10 масс. % ГА (композит 2 – К2). Затем колбы помещали в баню ротационного испарителя Heidolph Hei-VAP Advantage при $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и постоянном перемешивании. Синтез проводили в течение 5 часов. По окончании синтеза отобранные пробы композитов растворяли в хлороформе, затем отливали в виде пленок.

Молекулярную массу полученных образцов ПКЛ анализировали с помощью метода гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором (элюент – хлороформ). Химический и функциональный состав перегнанного мономера определяли методом ИК – спектроскопии в интервале волновых чисел $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ на ИК Фурье-спектрометре Agilent Cary 630. Снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были получены на приборе 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).

Результаты ГПХ показали, что у композита с содержанием ГА 2 масс. % $\overline{M}_w=156200$ г/моль, $\overline{M}_n=72700$ г/моль и $D=2,1$, а композит с содержанием ГА 10 масс. % имеет $\overline{M}_w=102000$ г/моль, $\overline{M}_n=29300$ г/моль и $D=3,5$.

На ИК – спектрах композитов, полученных механическим смешением, присутствуют основные характеристические полосы, соответствующие ПКЛ и ГА. Смещения в положениях полос не было обнаружено, что указывает на образование механической смеси. На ИК – спектрах композитов, полученных *in situ*, полосы, соответствующие ПКЛ, проявляются отчетливо, в то время как три полосы, характерные для ГА, в области $1085\text{--}960\text{ см}^{-1}$ не прослеживаются, что может свидетельствовать об их смещении в коротковолновую область и возможном образовании химической связи между ПКЛ и ГА.

Микрофотографии СЭМ полученных образцов представлены на рисунке 1.

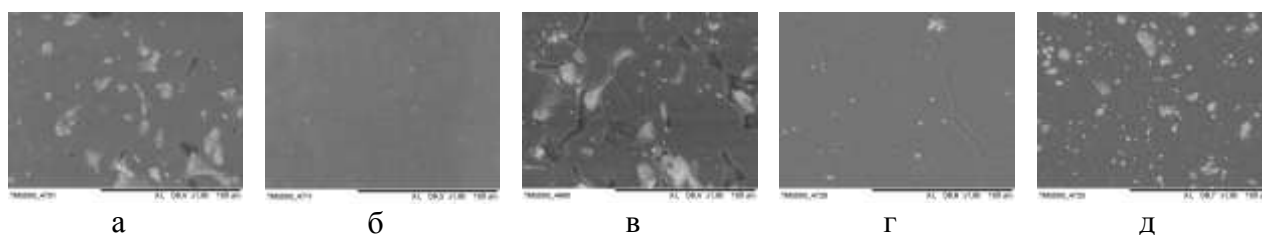


Рис. 1. СЭМ – изображения поверхности образцов при $x1000$: а – ПКЛ/ГА 90/10, б – ПКЛ/ГА 80/20, в – ПКЛ/ГА 70/30, г – К1, д – К2

Из микрофотографий СЭМ видно, что у композитов, полученных механическим смешением наблюдается агрегация частиц ГА и неравномерное распределение их по поверхности полимера (рис. 1, а, б, в). На микрофотографиях композитов, полученных *in situ* (рис. 1, г, д), видно, что распределение частиц ГА равномерное и однородное, и не наблюдается образования агломератов. При этом ГА хорошо удерживается в матрице полимера, т.е. наблюдается неплохая адгезия частиц наполнителя к матрице.

Полученные результаты подтверждают, что в композитах, полученных *in situ*, ГА более однородно распределен и сильнее связан с полимерной матрицей, чем в композитах, полученных механическим смешением, благодаря образованию химической связи. Такие композиты могут иметь более высокие физико-механические свойства, что в перспективе существенно улучшит характеристики готовых изделий медицинского назначения.

Список литературы

1. Рассказова Л. А. Технология получения магний- и кремний-модифицированных гидроксиапатитов и биорезорбируемых композиционных материалов с использованием полимеров молочной кислоты : дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2015. 137 с.

МАХ-ФАЗЫ СИСТЕМЫ Ti-Al-C MAX-PHASES OF Ti-Al-C SYSTEM

Квашина Т.С.¹, Уваров Н.Ф.^{1,2}
Kvashina T.S.¹, Uvarov N.F.^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

²Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: k.tatiana3105@gmail.com

The paper summarises the research conducted by Russian and foreign scientists in synthesis, properties and applications of ternary layered compounds so called MAX-phases. A multistep process of MAX phases of the Ti-Al-C system synthesis was described. The most promising applications of Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 compounds are given.

Развитие многих областей техники в настоящее время связано с созданием материалов, соответствующих высоким требованиям. Новыми и перспективными материалами в этом отношении являются соединения группы тройных карбидов или нитридов – МАХ-фазы, имеющие уникальную слоистую структуру, которая обеспечивает сочетание достоинств металлов и керамики. Такие материалы обладают малой плотностью, высокими значениями тепло- и электропроводности, прочности, пониженным модулем упругости, превосходной коррозионной стойкостью в агрессивных жидких средах, стойкостью к высокотемпературному окислению и термическим ударам, а также легко подвергаются механической обработке, имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при температурах до 1000 °С и выше.

МАХ-фазы – это семейство тройных слоистых соединений с формальной стехиометрией $M_{n+1}AX_n$, где n – это числа 1, 2 или 3, M – переходный d-металл, A – p-элемент побочной подгруппы таблицы Менделеева, X – углерод либо азот. Данные соединения имеют гексагональную структуру и в зависимости от коэффициента n МАХ-фазы делят на классы M_2AX (211); M_3AX_2 (312); M_4AX_3 (413).

Среди большого количества синтезированных МАХ-фаз, наибольший интерес представляют тройные соединения на основе Ti-Al-C. К ним относятся Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 . Атомное строение соединения Ti_3AlC_2 схематически представлено на рисунке 1.

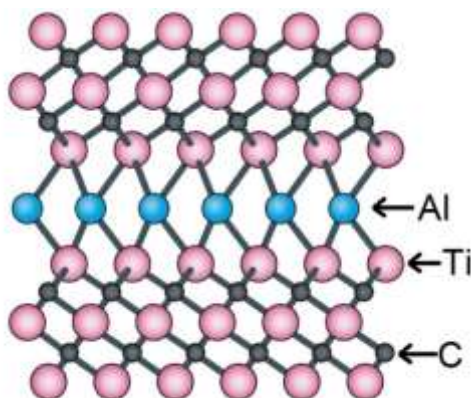


Рис. 1. Схематическая атомная структура Ti_3AlC_2 [1]

К основным методам получения МАХ-фаз можно отнести самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), горячее прессование и горячее изостатическое прессование с предшествующей каждому процессу механической активацией исходной смеси порошков. Длительность процесса зависит от метода синтеза и составляет от нескольких секунд (СВС) до нескольких часов. Температура процесса варьируется от 900 до

1500 °С. Согласно [2], процесс синтеза является многостадийным. Сначала происходит плавление Al и взаимодействие с Ti с образованием интерметаллических соединений системы Ti-Al. Параллельно идёт реакция Ti с углеродом с образованием TiC и последующим его растворением в жидкой интерметаллической фазе. Результатом данных превращений являются МАХ-фазы Ti_2AlC и/или Ti_3AlC_2 в зависимости от стехиометрического соотношения исходных компонентов.

В настоящее время возможно применение МАХ-фаз в качестве компонентов высокотемпературных керамик, защитных покрытий и нагревательных элементов, но наиболее перспективно их использование в качестве прекурсоров для синтеза максенов (MXenes). В 2011 году было обнаружено, что при химической обработке МАХ-фаз, содержащих алюминий, образуются так называемые максены, которые получают при селективном выщелачивании атомарных слоев алюминия. Материал, образующийся при выщелачивании Ti_3AlC_2 , представляет собой двумерный карбид титана Ti_3C_2 , обладающий высокой электропроводностью и хорошей гидрофильностью. Такой материал можно использовать при изготовлении электродов для суперконденсаторов с необычайно большой ёмкостью [1].

Таким образом, можно отметить, что МАХ-фазы системы Ti-Al-C являются перспективными материалами для экстремальных условий работ, а металлические свойства данных соединений позволяют применять их в качестве электродов в Li-ионных и Na-ионных батареях. Именно поэтому в настоящее время синтез чистых Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 является актуальной проблемой, которая, вероятно, будет решена в рамках нашего исследования.

Список литературы

1. Anasori B., Lukatskaya M. R., Gogotsi Yu. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage // Nature Reviews Materials. 2017. Vol. 2. P. 1–17.
2. Akhlaghi M., Tayebifard S. A., Salahi E., Asl M. S., Schmidt G. Self-propagating high-temperature synthesis of Ti_3AlC_2 MAX phase from mechanically-activated Ti/Al/graphite powder mixture // Ceramics International. 2018. Vol. 44. № 8. P. 9671–9678.

УДК 544.526, 544.77.03, 577.34

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ФТАЛОЦИАНИНА АЛЮМИНИЯ PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF NEW HYBRID STRUCTURES BASED ON GRAPHENE AND ALUMINUM PHTHALOCYANINE

**Клименко И.В.¹, Лобанов А.В.^{2,3}, Трусова Е.А.⁴
Klimenko I.V.¹, Lobanov A.V.^{2,3}, Trusova E.A.⁴**

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия,

²Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

³Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия,

⁴Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

e-mail: inna@deom.chph.ras.ru

New hybrid structures based on graphene and aluminum phthalocyanine (AlCIPc) in dimethylformamide (DMFA) were synthesized. Photophysical properties of these hybrid systems were characterized with the use of transparent electronic

microscopy data and UV-vis absorption spectra. The received results are interesting when developing new materials for various fields of science and technology, including optical hemosensor, semiconductors, electroluminescent materials and photosensitizers at photodynamic therapy.

Исследования свойств новых гибридных структур на основе фталоцианинов представляет значительный интерес, так как данные системы могут применяться в различных областях науки и техники, в том числе в качестве оптических хемосенсоров, полупроводников, электро- и фотокатализаторов различных химических реакций, электролюминесцентных материалов, фотосенсибилизаторов при фотодинамической терапии онкологических заболеваний и других. С целью расширения практического применения фталоцианинов и придания им новых свойств перспективными являются создание и изучение гибридных структур графен – фталоцианин, как в объемной системе, так и в виде тонкой пленки. Синтез таких структур стал возможен благодаря использованию в последнее время графена в сочетании с органическими хромофорами. Более того, подобные гибридные структуры являются удачным примером симбиоза органических и неорганических молекул.

Существуют различные способы получения графена, среди них, например, так называемый «скотч-метод» (механическое отслоение графеновых слоев с помощью скотча от кристаллического графита), эпитаксиальный способ выращивания графена, преобразование графита в оксид графита с последующим расслоением его в водном растворе на отдельные графеновые листы под действием ультразвука и ряд других.

В данном исследовании предпринята попытка использовать отечественный опыт получения графена в водно-органической среде при сочетании золь-гель и сонохимического методов [1] в разработке способа синтеза гибридных систем на основе графена и фталоцианина алюминия (AlCIPc, Acros Organics, США) в N,N-диметилформамиде (ДМФА) и водном растворе ДМФА (ДМФА-H₂O). Также стояла задача охарактеризовать фотофизические свойства полученных систем. Особое внимание было уделено агрегационным свойствам фталоцианина алюминия при изменении концентрации графена в данных системах.

Были приготовлены две суспензии графена в различных дисперсионных средах: графен в N,N-диметилформамиде ((CH₃)₂NC(O)H, ДМФА дважды перегнанный, Реахим, Россия)) (C_{гр}=1.3 вес.%) и графен в водном растворе ДМФА (1.5 мл ДМФА в 30 мл воды (ДМФА-H₂O)) (C_{гр}=1.3 вес.%). В обоих случаях ультразвуковая обработка графитового порошка (исходный размер частиц 600–800 мкм и чистота 99,99 %) проводилась на воздухе в ультразвуковой ванне Sonoswiss SW1H мощностью 200 Вт при температуре жидкой фазы 60 °С. Продолжительность ультразвуковой обработки составляла 1 ч. Значение кислотности среды составляло pH 3 (при добавлении HNO₃). Морфологию и размер частиц графена в обоих случаях определяли методом просвечивающей электронной микроскопии с помощью прибора LEO-912 AB OMEGA LEO, работающем при 100 кВ. Толщина и количество слоев в пробах рассчитывалось на основе 5–10 измерений для каждой из микрофотографий образцов графеновых суспензий. В первом случае коллоид представлял собой темную жидкость, содержащую взвесь графеновых листов. Во втором случае полученный коллоид представлял собой практически прозрачную, бесцветную суспензию графена в водно-органической среде. Различные оптические свойства двух коллоидных растворов связаны с наличием воды во втором случае. Вероятно, ДМФА в первом образце образует хромофор с делокализованной двойной связью, который в присутствии воды не образуется. Следует заметить, что в обоих случаях облучение ультразвуком продолжалось в течение 1 ч, при этом содержание графена в полученных образцах было одинаковым, что свидетельствует о равных величинах выхода графена в результате ультразвуковой эксфолиации для обеих систем.

Базовый раствор металлокомплекса фталоцианина AlCIPc с концентрацией $1 \cdot 18 \cdot 10^{-3}$ моль/л готовили путем растворения сухой навески AlCIPc (0,015 г) в 20 мл ДМФА. Раствор

хранили в темноте при +4 °С и при необходимости разбавляли перед проведением эксперимента (на 8 мл ДМФА (или 8 мл ДМФА-Н₂О) брали 0,02 мл базового раствора АlСlРс).

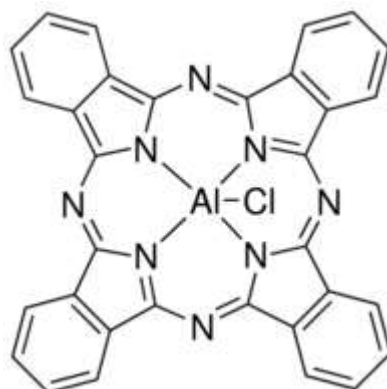


Рис. 1. Структурная формула фталоцианина алюминия

Спектрофотометрические исследования гибридных систем проводили при титровании раствора АlСlРс-ДМФА суспензиями графена в ДМФА или в ДМФА-Н₂О. Для регистрации электронных спектров поглощения использовали прибор UV-VIS-спектрофотометр TU-1901 фирмы “Beijing Purkinje General Instrument Co, Ltd”. Анализ плохо разрешенных спектров поглощения проводили на основе разложения их на гауссовы составляющие. Все полученные после добавления суспензий графена спектрофотометрические данные были приведены к исходному объему ($V_1=2$ мл) растворов АlСlРс-ДМФА и АlСlРс-ДМФА-Н₂О по формуле:

$$D = D_0/K, \text{ где } K=(V_1+V_{gr})/V_1 \quad (1)$$

В формуле D и D_0 – приведенное и экспериментальное значения оптической плотности раствора, соответственно, $V_1=2$ мл – исходный объем раствора АlСlРс в ДМФА или АlСlРс в ДМФА-Н₂О, V_{gr} - объем суспензий графен-ДМФА или графен-ДМФА-Н₂О, последовательно добавляемый в кювету (от 0,1 до 1 мл).

На рис. 2 представлены электронные спектры оптического поглощения АlСlРс в ДМФА (кривая 1) и водном растворе ДМФА (кривая 2). В красной области видимого спектра (600–800 нм) АlСlРс в ДМФА (кривая 1, рис. 2) наблюдается интенсивная Q-полоса с максимумом поглощения $\lambda_Q=672$ нм и плечом при ~640 нм, характерная для всех фталоцианинов, ответственная за цвет соединения и приписываемая к $a_{1u}(\pi) \rightarrow (\pi^*)$ переходу, а также ее колебательный спутник низкой интенсивности с максимумом поглощения при ~607 нм. В ближнем ультрафиолете (кривая 1, рис. 2) имеется характерная для всех металлофталоцианинов B-полоса (Soret), с максимумом при 349 нм, приписываемая к $a_{2u}(\pi) \rightarrow (\pi^*)$ переходу. Максимум поглощения $\lambda_Q = 672$ нм приписывают мономерной форме красителя, а наличие плеча в коротковолновой области спектра при ~640 нм (кривая 1, рис.2) свидетельствует о присутствии H-агрегатов АlСlРс в растворе ДМФА. На основании анализа данных электронной спектроскопии (кривая 1 на рис. 2), свидетельствующих об отсутствии поглощения в области 710–850 нм, можно констатировать отсутствие J-агрегатов АlСlРс в ДМФА.

В отличие от данных по оптическому поглощению раствора АlСlРс в ДМФА для системы АlСlРс-ДМФА-Н₂О (кривая 2, рис. 2) наблюдаются значительное уширение линий спектра, резкое уменьшение интенсивности Q-полосы и сдвиг максимума спектра поглощения в коротковолновую область. Данные изменения в спектре поглощения связаны с агрегационным поведением фталоцианина алюминия, а именно с резким уменьшением количества мономеров АlСlРс в водном растворе ДМФА и значительным увеличением количества H-агрегатов АlСlРс. Наличие поглощения в области 700–850 нм и появление

небольших пиков в области 705–780 нм свидетельствует также об образовании довольно редко наблюдаемых J-агрегатов фталоцианина алюминия в водном растворе ДМФА.

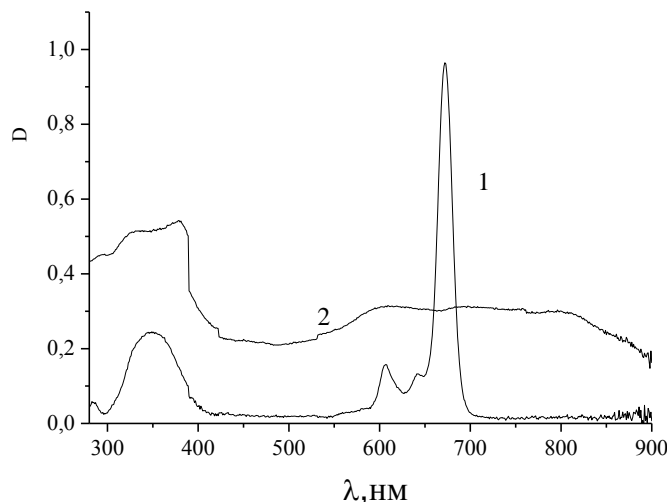


Рис. 2. Спектр оптического поглощения AlPc в ДМФА (1) и водном растворе ДМФА (2)

При введении суспензий графен-ДМФА-Н₂О в систему методом титрования происходят значительные изменения в электронных спектрах поглощения. Однако помимо типичных изменений, характерных для процессов агрегации фталоцианинов в присутствии воды (вставка на рис. 3), появляется интенсивное поглощение в области ~230–400 нм с максимумом при ~302 нм, являющееся комбинацией В-полосы (Soret) электронных спектров поглощения монофталоцианинов и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в графене. Наблюдается также появление максимума при ~361 нм, что, вероятно, является критерием образования комплекса с переносом заряда. Наличие изобестической точки при $\lambda = 376$ нм вблизи В-полосы спектров оптического поглощения гибридных систем AlPc-графен-ДМФА-Н₂О свидетельствует об устойчивости реакции образования аддукта, происходящей без образования интермедиатов.

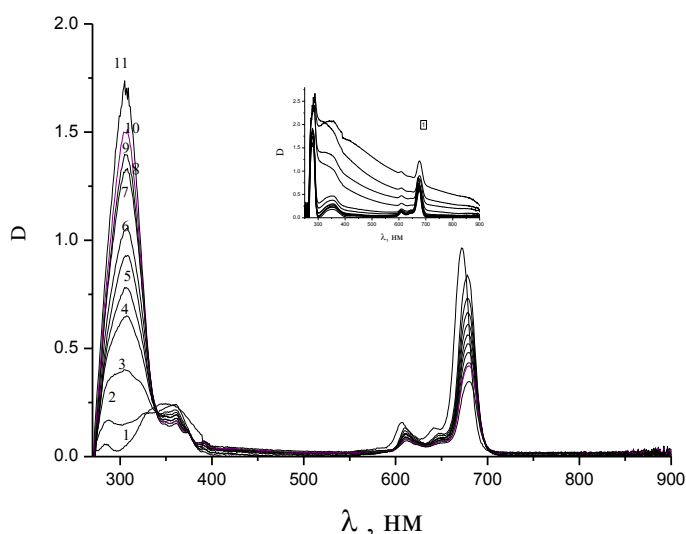


Рис. 3. Спектры оптического поглощения систем AlPc-графен-ДМФА-Н₂О, полученные при добавлении к раствору AlPc-ДМФА суспензии графена в водном растворе ДМФА: 1–0 мл, 2–0,1 мл, 3–0,2 мл, 4–0,3 мл, 5–0,4 мл, 6–0,5 мл, 7–0,6 мл, 8–0,7 мл, 9–0,8 мл, 10–0,9 мл, 11–1 мл. Вставка 1 к рис.3: Спектры оптического поглощения растворов AlPc-ДМФА-вода, полученные при титровании раствора AlPc-ДМФА раствором ДМФА-Н₂О (0,1 мл–1 мл)

В области Q-полосы (рис. 3) наблюдаемый гипсохромный эффект и отсутствие максимумов поглощения в области 705–780 нм обусловлены только последовательным уменьшением концентрации AlCl₃ в растворе при добавлении в систему суспензии графена. Вероятно, образуемые в присутствии воды фталоцианином алюминия за счет гидрофобных взаимодействий между ароматическими системами агрегаты частично разделяются при добавлении графена. Сдвиг коротковолнового плеча при ~641 нм максимума поглощения Q-полосы, соответствующего переходу S_{0,0} → S_{1,1}, до 649–653 нм, уменьшение его интенсивности также свидетельствует об увеличении расстояния между молекулами в H-агрегатах.

Таким образом, графен способствует существованию фталоцианина AlCl₃ в присутствии воды в виде мономеров, обладающих в отличие от агрегатов фотохимическими и люминесцентными свойствами, и играет роль зарядокомпенсирующего лиганда, частично разделяющего макроциклы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 01201253304) и Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 0082–2018–0006, регистрационный номер № АААА-А18-118020890097-1)

Список литературы

1. Trusova E.A., Kotsareva K.V., Kirichenko A.N., Abramchuk S.S., Ashmarin A.A., Perezhogin I.A // Synthesis of graphene-based nanostructures by the combined method comprising sol-gel and sonocchemistry techniques. Diamond and Related Materials. 2018. №85. С.23–36.

УДК 661.666

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF REDUCED GRAPHENE OXIDE THIN FILMS

Корнилов Д. Ю.

Kornilov D. Yu.

ООО «АкКо Лаб», г. Москва, Россия

e-mail: kornilovdenis@rambler.ru

Polyfunctional properties of graphene as high surface area, high electrical conductivity, strength and plasticity of point out to application way in other technologies. This work showed results of scientific research focused on new synthesis of thin film based on reduced graphene oxide. Techniques of synthesis based on a heating surface area of graphene oxide water dispersion across oil layer. As result, after few minutes of synthesis through oil formed reduced graphene oxide film with high oriented structures.

Наличие практически подтвержденных уникальных свойств графена вызывает особый интерес к исследованиям возможности применения данного материала. Например, графен обладает высокой электропроводностью, имеет большую площадь поверхности (2640 м²/г), способен выдерживать токи огромной плотности (более 10⁷ А/см²), максимальная подвижность носителей заряда однослойного графена при комнатной температуре составляет 200000 см²/В·с [1, 2]. Графен – самый прочный материал (модуль Юнга 1ТПа), он может подвергаться значительной деформации без нарушений кристаллической решетки [3]. Очередным преимуществом графена является возможность модификации его поверхности. Например, в случае оксида графена, содержащиеся на поверхности различные

функциональные группы могут являться субстратом для образования наночастиц металлов, что позволяет создавать новые композиционные материалы. Таким образом, разработка технологически доступной и экономически эффективной методики получения пленок графена является весьма актуальной задачей.

В данной работе представлены результаты научных исследований по разработке новой методики получения пленок из восстановленного оксида графена (ВОГ), путем их образования при направленной термической обработке поверхности двух несмешивающихся жидкостей - водной дисперсии оксида графена (ОГ) и масла (рис. 1).

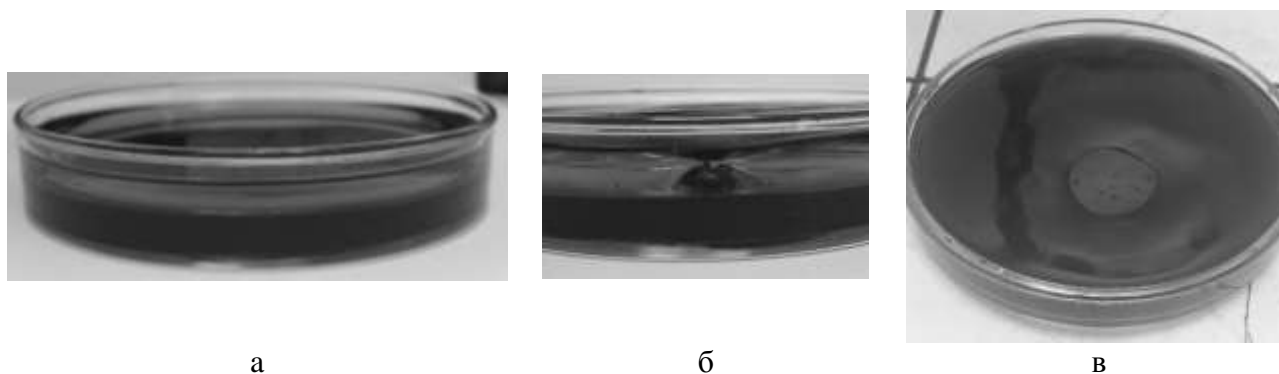


Рис. 1. Стадии образования пленки ВОГ: а – нагрев масляного слоя; б – образование на границе раздела масла и водной дисперсии ОГ пленки ВОГ; в – переход пленки ВОГ сквозь слой масла

Для синтеза пленок из восстановленного оксида графена использовалась водная дисперсия чешуек ОГ (с концентрацией 1 мг/мл) латеральным размером от 0,1 до 4 мкм и толщиной до 1,5 нм, полученных методом Хаммера. Методика синтеза пленок из восстановленного оксида графена (рисунок 1) заключалась в следующем: в чашку Петри на 1/3 ее объема наливалась водная дисперсия оксида графена. В чашку Петри дополнительно приливалось вакуумное масло марки ВМ-1 до образования сплошного масляного слоя над дисперсией оксида графена. Затем над чашкой Петри устанавливался термофен с функцией контроля температуры и потока нагретого воздуха направленного к поверхности жидкости, после чего производился его пуск. По достижении заданной температуры, через некоторое время происходил нагрев масла и соответственно на границе раздела масла и дисперсии оксида графена образовывалась пленка из восстановленного оксида графена которая ввиду низкой плотности переходила сквозь слой масла к поверхности. Образцы полученных пленок переносились на предметное стекло.

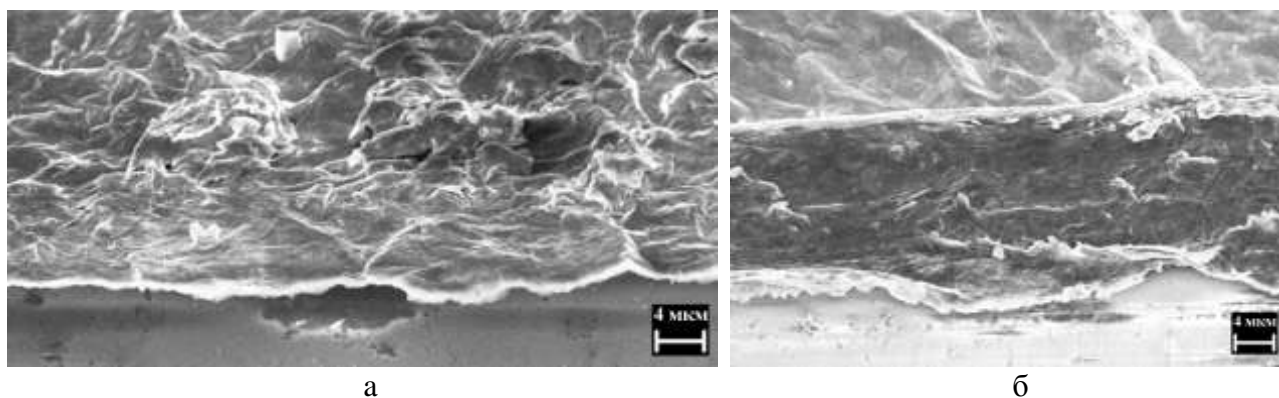


Рис. 2. СЭМ микрофотографии поперечного среза пленок ВОГ: а – пленка ВОГ образованная при термообработке в течение 5 минут; б – пленка ВОГ образованная при термообработке в течение 20 минут

Полученные пленки охарактеризованы современными методами анализа, исследованы

морфология поверхности, структура связей, удельное поверхностное электрическое сопротивление и толщины. Установлено, что данная методика синтеза позволяет получать пленки из многослойного восстановленного оксида графена с толщиной от 0,5 до 12 мкм (рис. 2) и удельным поверхностным электрическим сопротивлением до $1,45 \cdot 10^6$ Ом/см², что может найти широкое применение в современной микро- и оптоэлектронике, сенсорной технике, фотовольтаике, создании микроаккумуляторов.

Список литературы

1. Gubin S. P., Tkachev S. V. Graphene and carbon related nanoforms // M. URSS LENAND. 2015. Issue 4. P. 112.
2. Ferrari A. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems // Nanoscale. 2014. DOI: 10.1039/C4NR01600A.
3. Huang G., Hou C., Shao Y., Wang H., Zhang Q., Li Y., Zhu M. Highly Strong and Elastic Graphene Fibers Prepared from Universal Graphene Oxide Precursors // Scientific reports. 2014. DOI: 10.1038/srep04248.

УДК 544.773.42, 539.26

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИИ ЧАСТИЦ СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В СТРУКТУРЕ ПАРАФИНОВЫХ ПЛЕНОК

THE STUDY OF LAYERED ALUMINOSILICATES PARTICLES ORIENTATION UNDER ELECTRIC FIELD IN WAX FILMS STRUCTURE

Кузнецов Н.М.¹, Бакиров А.В.^{1,2}, Петерс Г.С.¹, Белоусов С.И.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}
Kuznetsov N.M.¹, Bakirov A.V.^{1,2}, Peters G.S.¹, Belousov S.I.¹, Chvalun S.N.^{1,2}

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

e-mail: kyz993@yandex.ru

The structural organization of the filler particles in wax under electric field was studied by X-ray scattering. Montmorillonite and halloysite were used as fillers. The differences in the structure formation by fillers of various shape and surface modification were shown.

Электрореологические жидкости – дисперсные системы, состоящие из непроводящей дисперсионной среды и легко поляризуемых частиц наполнителя, способные изменять свое реологическое поведение при приложении электрического поля. Механизм работы таких материалов заключается в поляризации частиц дисперсной фазы под действием электрического поля с образованием протяженных цепочек, что обуславливает переход в реологическом поведении от вязкого к упругому. Современные жидкости позволяют достигнуть значений предела текучести в несколько сотен кПа, однако концентрация дисперсной фазы при этом является чрезвычайно высокой 40–60 масс.%. Актуальной задачей является переход к низко концентрированным жидкостям (<10 масс.%), которые находятся в жидком состоянии без электрического поля. При создании подобных композиций важным фактором, наряду с седиментационной устойчивостью и диэлектрическими характеристиками компонентов, являются природа и анизотропия частиц наполнителя. Частицы, обладающие высоким характеристическим отношением длины к толщине (l/d), способны к образованию перколяционной сетки в растворе при низких концентрациях, что может обуславливать высокую эффективность таких наполнителей в электрореологических жидкостях. Такими наполнителями являются монтмориллонит и галлуазит, которые

относятся к классу слоистых алюмосиликатов и проявляют электрореологический эффект в среде полидиметилсилоксана [1, 2]. Поскольку частицы обладают высоким характеристическим отношением, прочность образуемых в электрическом поле структур зависит от ориентации индивидуальных частиц. Структурные исследования имеют существенное значение при изучении процессов образования перколяционной сетки в суспензиях с низкой концентрацией дисперсной фазы. Простым способом для исследования организации частиц наполнителя является фиксация структуры в твердой матрице. Удобным материалом для этих целей является парафин, который легко можно перевести в жидкое состояние посредством нагревания до не высоких температур. Таким образом, частицы наполнителя можно ориентировать в жидком парафине при приложении электрического поля и фиксировать полученную структуру резким охлаждением с переводом матрицы в твердое состояние.

Для исследования процессов структурной организации частиц наполнителей под действием электрического поля были получены парафиновые пленки. Матрицей был выбран парафин с основной фракцией, содержащей 27 углеродных атомов в цепи углеводорода (по данным рентгеновского рассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрии). В качестве наполнителей использовали различно модифицированные монтмориллониты: промышленно выпускаемые марки Cloisite Na⁺ (натриевая форма) и Cloisite 30B (органомодифицированная форма), а также нанотрубки галлуазита. Морфология наполнителей была подтверждена методами электронной микроскопии.

Исследуемые наполнители в жидком парафине проявляют электрореологический эффект (рис. 1.): на кривых течения наполненных суспензий в электрическом поле появляется предел текучести, величина которого зависит от напряженности поля и типа (формы, модификации) наполнителя. Приложение электрических полей напряженностью выше 2 кВ/мм к суспензии, содержащей натриевую форму монтмориллонита, не представляется возможным из-за возникающего электрического пробоя. Возможной причиной является высокая проводимость наполнителя, обусловленная присутствием ионов натрия.

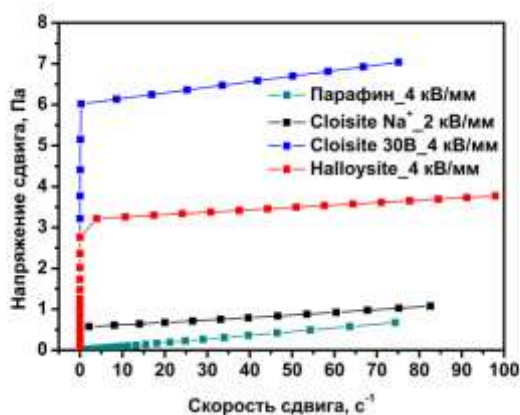


Рис. 1. Кривые течения суспензий различных наполнителей в парафине при концентрации 5 масс.%, температуре 65 °C и различной напряженности поля

При приложении к жидким образцам электрического поля частицы наполнителя должны структурироваться. Частицы галлуазита в парафиновых пленках, полученных в электрическом поле, не демонстрируют выраженной ориентации: на 2D картинах рентгеновского рассеяния не наблюдается перераспределения интенсивности. Подобное поведение может быть связано с высокой полидисперсностью наполнителя и формированием неоднородной структуры. Полученный результат согласуется с исследованиями проведенными ранее [3].

При переходе от трубчатой формы наполнителя к пластинчатой процесс образования структуры изменяется. Монтмориллониты, независимо от типа модификатора,

демонстрируют ориентацию вдоль силовых линий при электрическом потенциале 4 кВ. По данным азимутального распределения интенсивности, в случае пленок Cloisite 30B наблюдается влияние ориентированной структуры наполнителя на процесс кристаллизации матрицы, за счет присутствия длинных алкильных фрагментов модификатора на поверхности глины. Важно, что для натриевой формы монтмориллонита направленной кристаллизации матрицы не наблюдается. Исследования структурной организации частиц монтмориллонита под действием электрического поля в парафиновых пленках были проведены впервые. Наблюдаемая выраженная ориентация частиц монтмориллонита под действием электрического поля объясняет его более высокую эффективность в качестве наполнителя для электрореологических жидкостей по сравнению с галлуазитом.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 18-03-00078 А.

Список литературы

1. Kuznetsov N.M., Stolyarova D.Yu., Belousov S.I. et al. Halloysite nanotubes: prospects in electrorheology // Express Polym. Lett. 2018. Vol. 12. P. 958–965
2. Stolyarova D.Yu., Kuznetsov N.M., Belousov S.I. et al. Electrorheological behavior of low filled suspensions of highly anisometric montmorillonite particles // J. Appl. Polym. Sci. 2019. Accepted.
3. Rozynek Z., Zacher T., Janek M. et al. Electric-field-induced structuring and rheological properties of kaolinite and halloysite // Appl. Clay Sci. 2013. Vol. 77–78, P. 1–9.

УДК 544.773.42, 539.26

IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ЧАСТИЦ СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В СРЕДЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ IN SITU STUDY OF STRUCTURAL ORGANIZATION OF LAYERED ALUMINOSILICATES PARTICLES IN POLYDIMETHYLSILOXANE UNDER ELECTRIC FIELD

Кузнецов Н.М.¹, Бакиров А.В.^{1,2}, Столярова Д.Ю.^{1,2}, Белоусов С.И.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}
Kuznetsov N.M.¹, Bakirov A.V.^{1,2}, Stolyarova D.Yu.^{1,2}, Belousov S.I.¹, Chvalun S.N.^{1,2}

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия

e-mail: kyz993@yandex.ru

The structural organization of the filler particles in electrorheological fluids under electric field was studied by X-ray scattering *in situ*. Particles of layered aluminosilicates with a high aspect ratio such as montmorillonite and halloysite were used as fillers. The differences in the structure formation by fillers of plate and tubular shape were shown.

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) относятся к классу «умных» материалов и изменяют свое реологическое поведение под действием электрического поля, что выражается в росте значений вязкости, модулей накопления и потерь, а также появлению и возрастанию значений предела текучести. Обычно ЭРЖ – суспензии легко поляризуемых микро- или наночастиц наполнителя в диэлектрической среде. Механизм работы таких материалов заключается в поляризации частиц дисперсной фазы под действием электрического поля с последующим образованием цепочек частиц и колончатых структур, ответственных за рост вклада упругой составляющей в материале. ЭРЖ демонстрируют свою эффективность в науке и технике, например, системах виброконтроля, демпферах, датчиках, микрофлюидике и

робототехнике. Значительное внимание исследователей сосредоточено на поиске новых наполнителей, проявляющих электрореологическую активность, и способах их модификации. Однако одним из важных факторов, влияющих на электрореологический эффект, также является форма частиц. Наполнители с высоким характеристическим отношением представляют интерес за счет способности образовать перколяционную сетку в растворе при низких концентрациях (менее 10 масс.%). Целью представленного исследования являлось изучение процессов структурирования частиц под действием электрического поля методом рассеяния рентгеновских лучей.

Полидиметилсилоксан (ПДМС) низкой молекулярной массы хорошо зарекомендовал себя в качестве дисперсионной среды. Он обладает низким значением относительной диэлектрической проницаемости (порядка 2,5), термической устойчивостью в широком диапазоне температур и коммерчески доступен в широком диапазоне вязкости. В качестве наполнителей использовали слоистые алюмосиликаты с высоким характеристическим отношением: различные модифицированные монтмориллониты (ММТ) и галлуазит. ММТ обладает слоистой, тактоидной структурой, которая способна набухать в растворе и разрушаться на отдельные пластины (эксфолиация). Размеры индивидуальных частиц могут достигать нескольких сотен нанометров при толщине пластины в несколько единиц. Галлуазит также обладает слоистой структурой, однако обладает морфологией трубки. Размеры частиц галлуазита при этом различны – от сотен нанометров до нескольких микрометров в длину при диаметрах в несколько десятков и сотен нанометров соответственно.

ПДМС является ньютоновской жидкостью. При наполнении различными ММТ до 8 масс.% в суспензиях появляется слабая упругая составляющая о чем свидетельствует возрастание значений вязкости при малых скоростях сдвига и детектирование модуля накоплений на частотных зависимостях. Однако предела текучести на кривых течения не наблюдается – перколяционная сетка при наполнении не образуется, что связано с тенденцией частиц образовывать тактоиды. Степень эксфолиации при этом можно оценить по данным рентгеновского рассеяния. При приложении электрического поля наблюдается электрореологический эффект: на кривых течения появляется предел текучести и его значения возрастают с напряженностью поля. В суспензиях галлуазита при 4 масс.% на кривых течения появляется предел текучести, в отличие от суспензий ММТ, что говорит об образовании слабой перколяционной сетки. При приложении электрического поля значения предела текучести также возрастают.

По данным оптической микроскопии в электрическом поле все образцы демонстрируют образование колончатых структур: однородных в случае ММТ (рис. 1) и более разряженных для галлуазита (рис. 2).

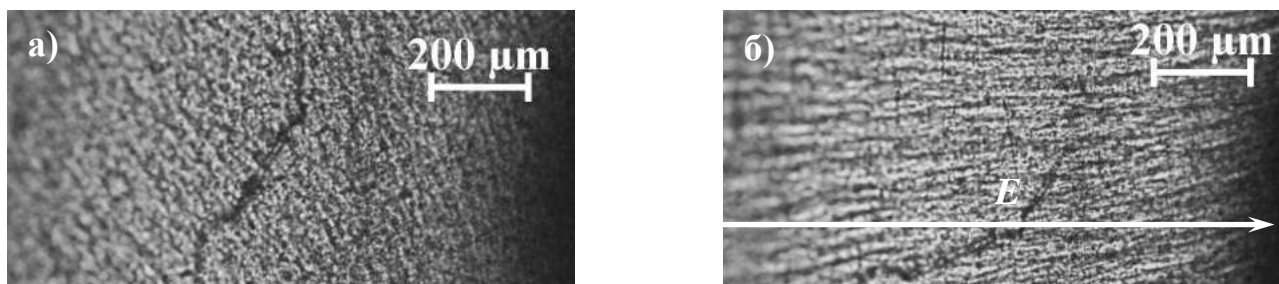


Рис. 1. Снимки оптической микроскопии частиц ММТ в ПДМС вне (а) и под (б) действием электрического поля

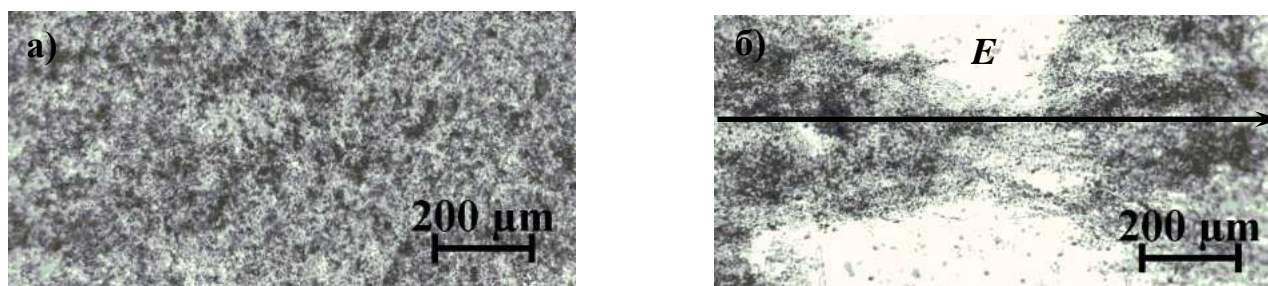


Рис. 2. Снимки оптической микроскопии частиц галлузита в ПДМС вне (а) и под (б) действием электрического поля

При этом остается вопрос ориентации частиц наполнителя относительно силовых линий электрического поля. На сильно анизометричную частицу в электрическое поле действует вращательный момент. Для эллипсоида величина момента определяется как:

$$M_{el} = \frac{1}{4} \varepsilon_0 \varepsilon_{fil} V E_0^2 \sin(2\theta) \frac{\left(\frac{\varepsilon_{fil}}{\varepsilon_m} - 1\right)^2 |1 - 3n_z|}{\left(1 + \left(\frac{\varepsilon_{fil}}{\varepsilon_m} - 1\right)n_z\right) \left(1 + \left(\frac{\varepsilon_{fil}}{\varepsilon_m} - 1\right)n_x\right)},$$

где V – объем эллипсоида; ε_m , ε_{fil} – диэлектрическая проницаемость среды и частицы, соответственно; $n_x + n_y + n_z = 1$ – факторы деполяризации вдоль координатных осей; θ – угол между направлением силовых линий электрического поля и осью симметрии (нормалью) эллипсоида.

Из выражения ясно, что характеристическое отношение частицы играет важную роль. Для верификации теоретической модели были проведены *in situ* исследования процессов структурной организации частиц различных модифицированных ММТ и галлузита в ПДМС под действием электрического поля методом рассеяния рентгеновских лучей с использованием источника синхротронного излучения. Для проведения исследований была разработана специальная ячейка. В докладе обсуждается зависимость степени ориентации частиц от их формы, модификации и напряженности электрического поля, показано влияние формы частиц наполнителя, их электрофизических характеристик и степени ориентации частиц в структуре на величину электрореологического эффекта.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 18-03-00078 А.

УДК 546.719, 546.96

**ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ – Re-Ru, Re-Ni-Ru – АЛКОКСОПРОИЗВОДНЫЕ:
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
HETEROMETALLIC - Re-Ru, Re-Ni-Ru - ALCOXY DERIVATIVES: SYNTHESIS AND
PROPERTIES**

**Куликова Е.С., Дробот Д.В., Ефремова Е.И.
Kulikova E.S., Drobot D.V., Efremova E.I.**

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия
e-mail: lizchkakul@mail.ru

The work is devoted to the creation of the fundamental principles and methods of controlled synthesis of heterometallic alkoxides Re–Ru and Re–Ni–Ru, the study of their properties, the use as active components of bimetallic catalysts in reactions of cross - condensation, methods for producing powders of alloys and (or) ligatures Re–Ru, Re–Ni–Ru.

Интерес к материалам на основе рения, его соединений и сплавов, получению функциональных материалов на их основе служит побудительным мотивом к постановке исследований, цели которых состоят в формировании управляемых, воспроизводимых, оправданных с экономической точки зрения, и экологически приемлемых процессов получения материалов с необходимым набором свойств. Состав и свойства получаемых материалов напрямую зависят от выбора исходных соединений (предшественников), стратегий синтеза, технических возможностей оборудования и других параметров.

Одним из перспективных подходов к созданию новых процессов и улучшению качества уже известных и перспективных материалов является применение в качестве исходных веществ (прекурсоров) моно- и гетерометаллических алкоколятов металлов.

Алкоко- и оксоалкокопроизводных рения являются предшественниками в процессах получения ультрадисперсных и наноразмерных ренийсодержащих материалов, которые находят широкое применение в различных областях промышленности, от металлических сплавов и лигатур, до катализаторов органических реакций и процессов получения моторных топлив. Изучению их состава, структуры и свойств в посвящен ряд экспериментальных и теоретических работ [1-4].

В химии алкокопроизводных рения существуют две проблемы: синтез разнолигандных комплексов и получение гетерометаллических производных. В этом случае выбор металлов играет определяющую роль.

Выбор Ru обусловлен близостью нахождения в периодической системе, что определяет схожесть электронных конфигураций ^{75}Re [$\text{Xe } 4f^{14}5d^56s^2$] и ^{44}Ru [$\text{Kr } 4d^75s^1$], атомных радиусов 1,37 Å для рения и 1,34 Å и т.д. Дополнительным обстоятельством, определившим выбор рутения, являлась перспектива получения сплавов в системе Ni-Re-Ru для прикладных задач.

В ходе работы были выполнены квантово-химические расчеты строения и относительной термодинамической устойчивости моно- и гетероядерных кластеров $\text{M}_{4-y}\text{N}_y\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ (M, N = Re, Ru; $y = 0-4$), включая геометрические гетероатомные изомеры. Показана принципиальная возможность замещения атомов рения в тетраядерных кластерах при сохранении циклического строения. Установлено, что с увеличением числа атомов рутения в гетерометаллических кластерах их относительная термодинамическая стабильность уменьшается. В тетраядерном нейтральном комплексе рутения сохранение замкнутой циклической структуры достигается за счет мостиковых атомов кислорода [5].

Синтезированы биметаллические комплексы рения – рутения $(\text{Re}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_6(\text{OCH}_3)_{12})$ и $(\text{Re}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10})$ и триметаллические комплексы рения – никеля – рутения $(\text{Re}_{4-(x+y)}\text{Ni}_x\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OMe})_{12})$ и $\text{Re}_{4-(x+y)}\text{Ni}_x\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$. Полученные комплексы охарактеризованы с помощью ИК, РФА, элементного анализа.

Получены катализаторы Re–Ru/Al₂O₃ из изопропилата и метилата и проведены реакции превращения этанола в бутанол – 1 и гексанол – 1, реакции превращения этанола и совместного превращения 80 об.% этанола и 20 об.% глицерина в углеводороды. Показано, что катализатор Re–Ru/Al₂O₃ позволяет превращать этанол и смеси этанола с глицерином в алифатические углеводороды C₃–C₁₁ с выходом, достигающим 62,55 мас.% и 61,76 мас.%, соответственно. Выявлено, что катализатор Re–Ru/Al₂O₃, полученный из изопропилата превосходит катализатор Re–Ru/Al₂O₃, полученный из метилата. Установлено, что катализаторы Re–Ru/Al₂O₃, полученные из изопропилата и метилата, дают выход углеводородов на 11,21 мас.% больше по сравнению с Ta–Re/Al₂O₃ и на 13,17 мас.% больше по сравнению с Re–W/Al₂O₃ катализаторами.

Низкотемпературным восстановлением в атмосфере водорода получены сплавы Re–Ru с использованием биметаллических алкоко соединений в качестве прекурсоров. Продукты термического восстановления охарактеризованы с помощью РФА. Показано, что продуктами восстановления являются сплавы Re–Ru. Показано, что восстановление

биметаллических Re–Ni алкоксидов в водороде при 650 °С позволяет получать сплав никеля с рением. Восстановление триметаллических производных при 650 °С и скорости подачи водорода 4 л/час ведет к получению материалов, содержащих оксидные фазы, помимо металлических.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-6540.2018.3 и в рамках проекта РФФИ № 18-03-00671.

Список литературы

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., и др. Технология рения. Л. : ООО «Галлея-Принт», 2015. 329 с.
2. Shcheglov P.A., Drobot D.V., Seisenbaeva G.A., Kessler V.G. The electrochemical synthesis and X-ray single crystal of $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OiPr})_{10}$ – a new Rhenium (V,VI) cluster with an unprecedented arrangement of metal – metal bonds // Inorganic Chemistry Communications. 2001. Vol. 4. № 5. P.227–229.
3. Nikonova O.A., Jansson K., Kessler V.G., Sundberg M., Baranov A.I., Shevelkov A.V., Drobot D.V., Seisenbaeva G.A. Electrochemical Synthesis, Structural Characterization, and Decomposition of Rhenium Oxoethoxide, $\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OEt})_{12}$. Ligand Influence on the Structure and Bonding in the High-Valent Tetranuclear Planar Rhenium Alkoxide Clusters // Inorg. Chem. 2008. 47(4). P. 1295–1300.
4. Turova N.Ya., Turevskaya E.P., V.G. Kessler. The Chemistry of Metal Alkoxides. Springer», 2014. 584 p.
5. Куликова Е.С., Дробот Д.В., Яржемский В.Г., Ильин Е.Г. Структура и термодинамическая стабильность оксоалкоксипроизводных рения и рутения $\text{M}_x\text{N}_{4-x}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ (M,N = Re, Ru; X= 4 - 0) // Журнал неорганической химии. 2018. Т. 63. № 11. С. 1425–1431.

УДК 546.05'763:541.49:547

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТИОБАРБИТУРАТА ЖЕЛЕЗА(III) SYNTHESIS AND EXAMINATION OF IRON(III) THIOBARBITURATE PROPERTIES

**Лакеев А.П., Хомякова А.О., Коротченко Н.М.
Lakeev A.P., Khomyakova A.O., Korotchenko N.M.**

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: lakeevs@mail.ru

The iron(III) thiobarbiturate ($\text{Fe}(\text{HthioBar})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) synthesis was carried out at 5 °С and $\text{pH} \approx 2,5$. The product is represented by a crystalline slightly soluble in water powder of brown color. The water molecules number (n) was determined in the sample via gravimetry and thermogravimetry ($n = 5$). Besides, dominant complex particle composition at $\text{pH} \approx 2,3$ in the $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{thioBar}$ system ($[\text{FethioBar}]^+$) and its stability constant ($\beta_1 = 1,0 \cdot 10^{11}$) were defined via spectrophotometry and pH-metry.

Тиобарбитуровая кислота ($\text{H}_2\text{thioBar}$) является родоначальником целого класса лекарственных препаратов, проявляющих успокоительные, анестезирующие, антисклеротические, противовоспалительные и бактериостатические свойства. Наиболее известными из них являются тиопентал натрия, тиобарбитал, тиобутабарбитал, тиалбарбитал и метитурал [1]. Комплексные соединения, содержащие кислоту в составе лиганда, обладают специфическими биологическими свойствами. Так, ее комплекс с оловом(IV) проявляет антибактериальную и противораковую активность [2]. Кроме того, тиобарбитуровая кислота предложена в качестве реагента для аналитического определения ряда ионов переходных металлов за счет образования ярко окрашенных соединений: Pd^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} и др. [3]. Известно также применение тиобарбитуратных комплексов редкоземельных элементов как прекурсоров для получения соответствующих оксидов, сульфидов, оксисульфидов и оксисульфатов, находящихся широкое применение в электротехнической промышленности и

материаловедении [4].

Цель настоящей работы – изучение свойств синтезированного тиобарбитурата железа(III) (растворимости, термической устойчивости), а также процессов комплексообразования, протекающих в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{thioBar}$ в водном растворе.

Синтез тиобарбитурата железа(III) проводили при $5\text{ }^\circ\text{C}$ и $\text{pH} \approx 2,5$ в водном растворе путем взаимодействия хлорида железа(III) с тиобарбитуровой кислотой (реактивы имели марку «ч.д.а.»), раствор которой, учитывая ее малую растворимость в воде, был получен нейтрализацией насыщенного раствора $\text{H}_2\text{thioBar}$ гидроксидом натрия в мольном соотношении компонентов $\text{Fe}^{3+} : \text{H}_2\text{thioBar} : \text{NaOH} = 1 : 3 : 1,5$. Низкая температура синтеза ($5\text{ }^\circ\text{C}$) обусловлена необходимостью максимально снизить степень гидролиза ионов Fe^{3+} . Количество молекул кристаллизационной воды в полученном образце было определено по данным весового анализа и термогравиметрии. С учетом этого состав соли описывается формулой $\text{Fe}(\text{HthioBar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В условиях неизотермического нагрева на воздухе соль подвергается ступенчатой деструкции. Первая стадия разложения сопровождается дегидратацией и протекает в температурном интервале $5\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$; на второй и третьей стадиях, протекающих соответственно при $155\text{--}270\text{ }^\circ\text{C}$ и $310\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$, происходит окисление промежуточных продуктов разложения органической части соли; последний этап – $410\text{--}485\text{ }^\circ\text{C}$ – соответствует образованию оксида железа(III), устойчивого при атмосферном давлении вплоть до $1455\text{ }^\circ\text{C}$.

Методом изомолярных серий в системе $\text{FeCl}_3 - \text{H}_2\text{thioBar}$ ($\text{pH} \approx 2,3$, $I = 0,1$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$) установлено образование комплексной частицы состава $1 : 1$ (рис. 1) – $[\text{FethioBar}]^+$. pH-метрически ($I = 0,1$, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$) определена константа ее устойчивости – $\beta_1 = 1,0 \cdot 10^{11}$ (с учетом гидролиза ионов Fe^{3+}). При этом для доминирования в системе среднего комплекса титрование проводили при избытке ионов металла. Наличие протонированных комплексных частиц при расчете не учитывали.

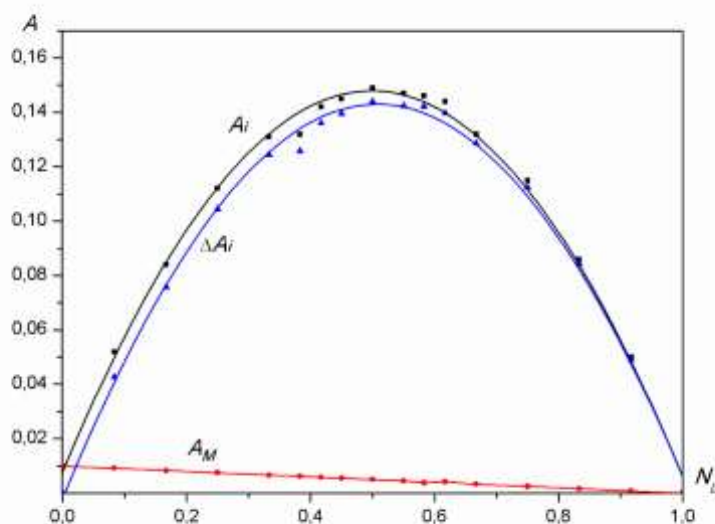


Рис. 1. Зависимость A_i , A_M , ΔA_i от мольной доли лиганда в изомолярных растворах системы $\text{FeCl}_3 - \text{H}_2\text{thioBar} - \text{NaCl}$ ($C_M = C_L = 0,006\text{ M}$, $\text{pH} \approx 2,3$, $I = 0,1$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{общ}} = 6\text{ мл}$, $\lambda = 540\text{ нм}$)

Таким образом, был установлен состав синтезированного тиобарбитурата железа(III) и изучена его термическая устойчивость при неизотермическом нагреве от 20 до $600\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе. Также в водном растворе был определен состав доминирующего комплексного иона и рассчитана константа его устойчивости.

Список литературы

1. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М. : Новая волна, 2012. 1216 с.
2. *Balas V.I., Hadjikakou S.K., Hadjiliadis N. et al.* Crystal Structure and Antitumor Activity of the Novel Zwitterionic Complex of tri-n-Butyltin(IV) with 2-Thiobarbituric Acid // *Bioinorg. Chem. and Appl.* 2008.
3. *Karthikeyan J.P., Parameshwara P., Shetty F.N., Shetty P.* Determination of palladium using 2-thiobarbituric acid as a releasing agent // *Indian J. Chem. Technol.* 2008. Vol. 15. P. 186–189.
4. *Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Стерхова И.В. и др.* Кристаллическая структура и свойства полимерного гексааква-гексакис(2-тиобарбитурато)-дисамария(III) // *Журнал структурной химии.* 2017. Т. 58. № 3. С. 567–571.

УДК 54.057; 535-1/-3

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ЭЛЕМЕНТНОГО СЕЛЕНА В ПОЛИСАХАРИДНОЙ МАТРИЦЕ КАППА-КАРРАГИНАНА OPTICAL PROPERTIES OF ELEMENTAL SELENIUM QUANTUM DOTS IN THE POLYSACCHARIDE MATRIX OF THE KAPPA-CARRAGEENANE

**Лесничая М.В.¹, Шендрик Р.Ю.², Сухов Б.Г.¹, Трофимов Б.А.¹
Lesnichaya M.V.¹, Shendrik R.Yu.², Sukhov B.G.¹, Trofimov B.A.¹**

¹Иркутский институт химии СО РАН, Иркутск, Россия

²Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия

e-mail: mlesnichaya@mail.ru

Water-soluble aggregate-resistant quantum dots of the elemental selenium are synthesized using the stabilizing ability of the natural polysaccharide kappa-carrageenan. Their structure and optical properties are described in detail.

В настоящее время квантовые точки селена (SeQDs) и наноконпозиты на их основе привлекают повышенное внимание исследователей в различных областях науки и техники. В частности, имеется целый ряд примеров их успешного применения в качестве вспомогательных средств для противоопухолевой терапии и диагностики рака [1], элементов транзисторов и солнечных батарей [2], высокоэффективных низкотоксичных антиоксидантных и противовирусных препаратов [3]. Кроме того, флуоресцентная способность SeQDs позволяет использовать их в качестве визуализирующих объектов, люминесцирующих вблизи «окна прозрачности биологических тканей». Вследствие чего целью данной работы является синтез и детальная характеристика состава и строения биосовместимых SeQDs и наноконпозитов на их основе, а также исследование их оптических свойств.

Синтез SeQDs осуществляли в результате окисления предварительно полученных согласно методике [4] ионов Se^{2-} в среде водного раствора каппа-каррагинана, выполняющего роль стабилизатора поверхности SeQDs, предотвращающего их рост и агрегацию. Синтезированные наноконпозиты представляют собой частицы аморфного селена с формой близкой к сферической и средним размером 4–11 нм диспергированные в полисахаридной матрице каппа-каррагинана. Спектры возбуждения водных растворов наноконпозитов характеризуются наличием нескольких полос разной интенсивности (рис. 1, а). Полосы возбуждения в коротковолновой области в соответствии с ранее проведенными ранее исследованиями [5] наиболее вероятно принадлежат самой полисахаридной матрице каппа-каррагинана, тогда как полоса в области 527 нм соответствует переходу в квантовых точках Se^0 . Это подтверждается выраженной концентрационной зависимостью интенсивности полосы возбуждения от содержания Se^0 в конпозите. Спектры люминесценции характеризуются наличием узкой симметричной полосы с максимумом в

области 660 нм (рис. 1, б). Увеличение количественного содержания SeQDs в составе нанокompозита с 0,3 до 1,5 % сопровождается незначительным сдвигом максимума люминесценции в длинноволновую область, а также снижением интенсивности и квантового выхода люминесценции с 0,047 до 0,026 %. Наблюдаемое явление, предположительно, может быть обусловлено более высокой интенсивностью свечения SeQDs малых размеров, являющихся преимущественной составляющей нанокompозитов с 0,3 % Se⁰, а также концентрационным фактором тушения люминесценции. В спектрах поглощения водных растворов нанокompозитов селена отсутствуют четко разрешимые максимумы. Сами спектральные кривые характеризуются монотонным подъемом в области высоких энергий и наличием одного выраженного максимума в области 260 нм (наблюдающийся в коллоидных растворах аморфного селена) с плавным ниспадением в длинноволновую область, а также небольшим плато в области 530 нм (рис. 1, в). При этом максимум поглощения в области 260 нм может быть обусловлен межзонными переходами электронов, в то время как максимум в видимой области спектра, вероятно, обусловлен когерентными колебаниями электронов проводимости поверхности частиц.

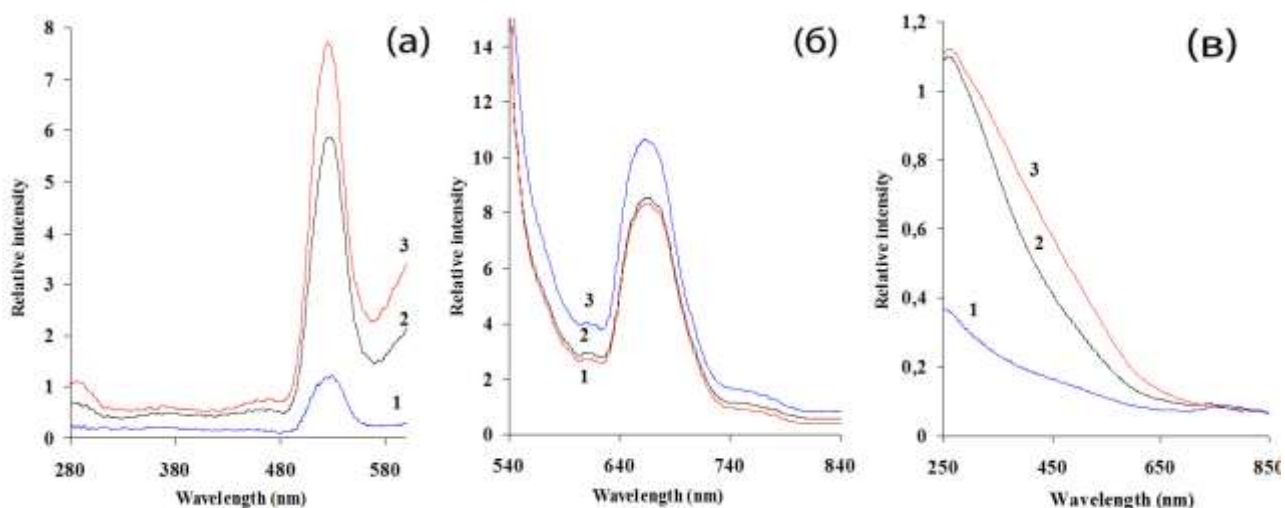


Рис. 1. Спектры возбуждения (а), люминесценции (б) и поглощения (с) 0,2 % водных растворов SeQDs-содержащих нанокompозитов: (1) – 0,3 % Se, (2) – 1 % Se, (3) – 1,5 % Se

Таким образом, нами синтезированы и детально охарактеризованы квантовые точки элементного селена, стабилизированные природным полисахаридом каппа-каррагинаном. Исследованы оптические свойства полученных материалов, установлены важнейшие параметры люминесценции: диапазон «свечение-возбуждение», а также квантовый выход люминесценции. Полученные материалы характеризуются водорастворимостью и агрегативной устойчивостью, что наряду с выраженной люминесценцией определяет перспективность их в качестве объектов для разработки на их основе биодоступных и совместимых визуализирующих средств для биомедицины.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-75-00080).

Список литературы

1. Weekley C., Harris H. Which form is that? The importance of selenium speciation and metabolism in the prevention and treatment of disease // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. P. 8870–8894.
2. Zhu M., Hao F., Ma L. et al. Solution-Processed Air-Stable Mesoscopic Selenium Solar Cells // *ACS Energy Lett.* 2016. Vol. 1. P. 469–473.
3. Hosnedlova B., Kepinska M., Skalickovant S. et al. I Nano-selenium and its nanomedicine applications: a critical review // *Int J Nanomedicine.* 2018. Vol. 13. P. 2107–2014.

4. Лесничая М.В., Шендрик Р.Ю., Сапожников А.Н., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. Синтез и люминесцентные свойства водорастворимых нанобиокомпозитных квантовых точек cdse/полисахарид // Известия академии наук. Сер. Химическая. 2017. № 12. С. 2321–2326
5. Лесничая М.В., Сухов Б.Г., Шендрик Р.Ю., Сапожников А.Н., Трофимов Б.А. Синтез водорастворимых квантовых точек селенида серебра, люминесцирующих в окне прозрачности биологических тканей // Журнал общей химии. 2018. Т. 88. № 2. С. 307–310.

УДК 536.46+546

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ СВС-ПИГМЕНТОВ INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE STRUCTURE OF SHS- PIGMENTS

Львов О.В., Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., Назарова А.Ю.

Lvov O.V., Radishevskaya N.I., Kasatsky N.G., Nazarova A.Yu.

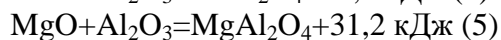
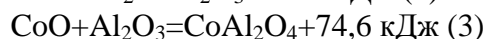
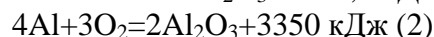
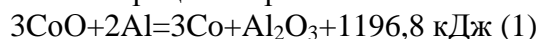
Научно-исследовательский Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра
СО РАН, Россия, г. Томск
e-mail: Lvov@vtomske.ru

The spinel-type ceramic pigments in the ZnO–CoO–Al₂O₃ and ZnO–MgO–CoO–Al₂O₃ systems are obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis using mechanical activation of the starting components. It is established that the mechanical activation of the charge of pigments in a planetary mill leads to a decrease in the initial temperature of the SH-synthesis. The increase in the completeness of the synthesis of spinels was confirmed by IR-spectroscopic, X-ray phase, X-ray microanalysis analyzes, light and scanning electron microscopy.

Кобальтовые шпинельсодержащие пигменты относятся к лучшим пигментам синеголубой гаммы в керамическом производстве [1]. Обычно их синтезируют печным или зольгель методами. Используя метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), были получены пигменты шпинельного типа в системах ZnO–CoO–Al₂O₃ и ZnO–MgO–CoO–Al₂O₃. Для улучшения качества получаемых пигментов применялась механоактивация (МА) смесей исходных компонентов.

В качестве исходных компонентов использовались порошки оксидов кобальта, цинка, магния, алюминия, нитрат магния и порошок алюминия АСД-4. Механическая активация исходных реакционных смесей осуществлялась в воздушной среде в шаровой планетарной мельнице МЗ с ускорением 45 g. Синтез пигментов методом СВС проводился в установке постоянного давления с подогревом на воздухе при атмосферном давлении.

Для улучшения цветовых характеристик и получения различных оттенков в состав шихты вводились добавки - оксиды или нитраты цинка и магния. В процессе СВ-синтеза пигментов окисление алюминия, осуществляемое через прямое окисление алюминия и термитную реакцию с оксидом кобальта, приводит к саморазогреву шихты до температуры выше 1000 °С, после которой начинается процесс образования шпинелей [2, 3]:



Как видно из рис. 1, процесс синтеза кобальтсодержащих пигментов системы ZnO–MgO–CoO–Al₂O₃ в режиме теплового взрыва методом СВС протекает в течение 3 минут.

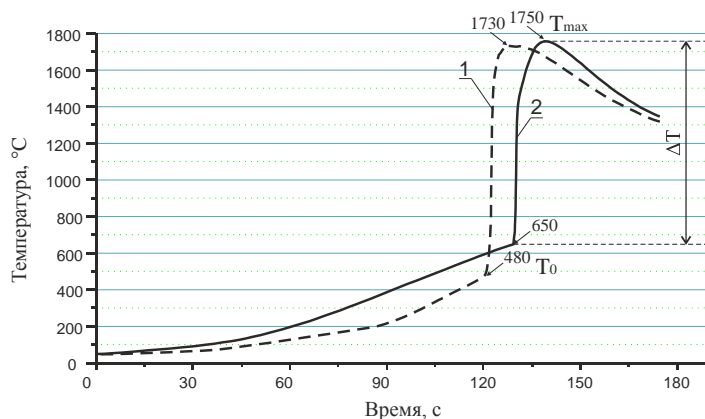


Рис. 1. Термограммы СВ-синтеза смеси, состоящей из Al_2O_3 , Co_3O_4 , ZnO , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Al , пигмента системы $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ с использованием МА шихты в течение 60 сек в планетарной мельнице МЗ (1) и без МА (2)

Использование МА снижает начало синтеза пигментов \sim на 170°C , от температуры 650°C , близкой к температуре плавления алюминия, до 480°C (T_0). Максимальная температура синтеза (T_{max}) после МА также незначительно уменьшается.

В продуктах синтеза без использования МА присутствуют частицы кобальта, окруженные оксидной оболочкой (рис. 2, а). Рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный анализы подтверждают это.

В результате механоактивации размер зерен шпинели в продуктах СВ-синтеза уменьшается и составляет ~ 1 мкм (Philips SEM 515) (рис. 2, в).

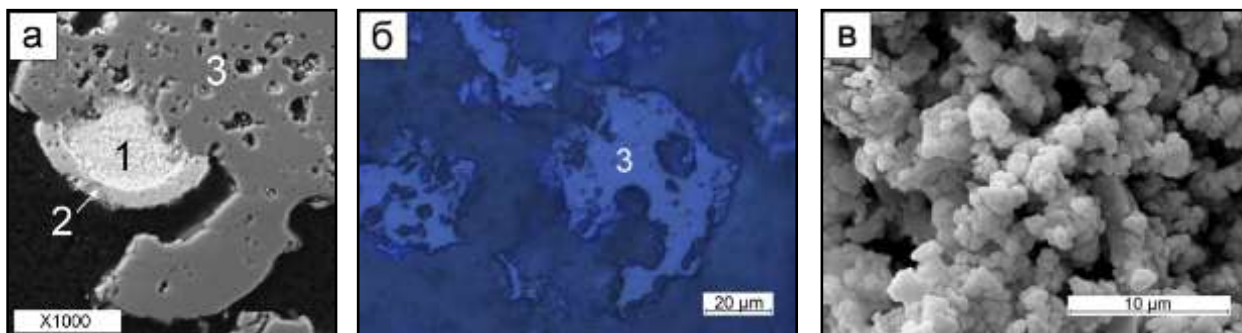


Рис. 2. Микрофотографии шлифов продуктов СВ-синтеза пигмента системы $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ без использования механоактивации шихты (Camebax, $\times 1000$) (а), с использованием механоактивации шихты в течение 60 сек в планетарной мельнице МЗ, (Axiovert 200M) (б) и (Philips SEM 515) (в); где 1 – Co, 2 – CoO, 3 – шпинель

Отсутствие подплавленных и спекшихся участков поверхности на микроструктурах пигмента после МА подтверждает то, что при использовании механоактивации реализуется преимущественно твердофазный механизм образования шпинелей. Продукт представляет собой рассыпчатый мелкодисперсный порошок, что является большим достижением в СВС процессах.

Использование механоактивации шихты при СВ-синтезе пигментов на основе алюмокобальтовой шпинели системы $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ приводит к снижению начальной температуры синтеза на 170°C , синтез пигментов начинается в твердой фазе, глубина превращения конечных продуктов увеличивается. Пигменты на основе алюмокобальтовой шпинели в мелкодисперсном состоянии в процессе СВС и могут быть использованы в составе синих и голубых керамических красок.

Список литературы

1. Масленникова Г.Н., Пиц И.В. Керамические пигменты. М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2009. 224 с.
2. Радишевская Н.И., Львов О.В., Касацкий Н.Г., Чапская А.Ю., Лепанова О.К., Китлер В.Д., Найбороденко Ю.С. Особенности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза пигментов шпинельного типа. // Физика горения и взрыва. 2012. Т.48. №1. С.64–70.
3. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачев В.С., Коротков А.И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М. : Наука, 1972. 294 с.

УДК 547.751+547-327

АЛКИЛИРОВАНИЕ 1-ГИДРОКСИПИРРОЛО[3,4-*f*]ИНДОЛ-5,7-ДИОНОВ ALKYLATION OF 1-HYDROXYPYRROLO[3,4-*f*]INDOL-5,7-DIONES

Макарова Е.С., Чиркова Ж.В.

Makarova E.S., Chirkova Zh.V.

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

e-mail: chirkovazhv@ystu.ru

General methods were developed of the synthesis of *N*-substituted 1-hydroxypyrrolo[3,4-*f*]indole-5,7-diones using as initial compounds substituted 6-nitroisindole-1,3-diones and 5-nitro-4-phenacylphtalic acids.

Замещенные пирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионы представляют интерес в качестве биологически активных веществ. *N*-Гидроксипроизводные индолов проявляют высокую активность и селективность при ингибировании MAO-A и MAO-B в субмикромольных концентрациях [1, 2]. В настоящее время не разработано простых общих методов синтеза замещенных 1-гидроксипирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионов. Рассматриваемые гетероциклы имеет два реакционных центра: OH- и NH-группу, достаточно легко взаимодействующих с алкилирующими реагентами различного строения.

Нами разработаны три синтетических подхода получения новых замещенных пирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионов.

Первый подход заключается в алкилировании замещенных 1-гидроксипирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионов **2**, полученных восстановительной циклизацией соответствующих 6-нитроизоиндол-1,3-дионов **1**, иодистым метилом (Схема 1). Установлено, что алкилирование 1-гидроксипирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионов протекает последовательно: сначала по OH-группе индольного фрагмента с получением соединений **3**, а затем только по NH-группе имидного с получением соединений **4**, поэтому селективно получить *N*-замещенные 1-гидроксипирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионы прямым алкилированием оказалось невозможно.

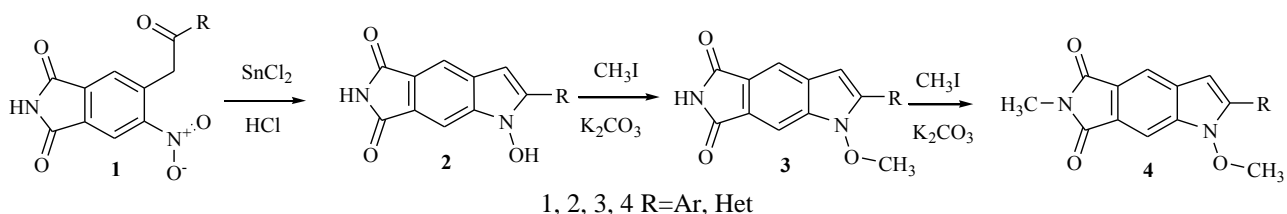


Схема 1

Второй подход заключается в получении замещенных индолов из 5-нитро-4-фенацилфталевых кислот **5**, которые трансформировали в соответствующие ангидриды **6**. Далее полученные ангидриды **6** взаимодействовали с различными алифатическими и

ароматическими первичными аминами **7** с получением соответствующих замещенных имидов **8** [1], восстановительная циклизация которых приводила к получению целевых *N*-замещенных 1-гидроксипирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионов **9** [3] (Схема 2).

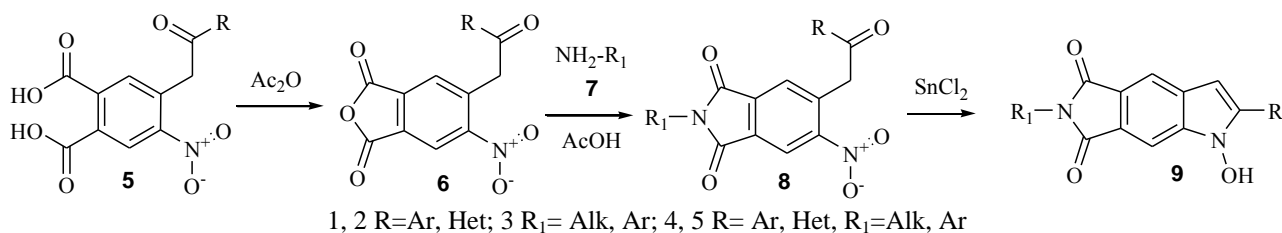


Схема 2

Третий подход заключается в алкилировании 6-нитро-1*H*-изоиндол-1,3-дионов **1** [1] 2-хлор-*N*-(*n*-толил)ацетамидом **10** с получением *N*-замещенных производных **12**, которые восстанавливали двухвалентным оловом до целевых 1-гидроксииндолов **13** [3] (Схема 2). Особенностью этого подхода заключается в том, что наряду с алкилированием соединений **1** происходило неселективное раскрытие имидного цикла с образованием смеси амидокислот **11** с доминированием изомера **A**.

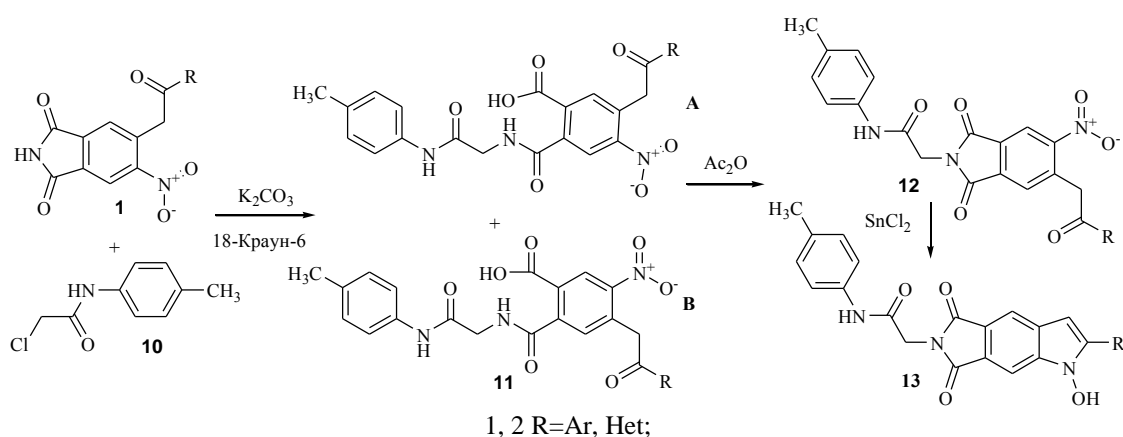


Схема 3

Строение синтезированных соединений подтверждено совокупностью данных ИК-, ЯМР-спектроскопий и масс-спектрометрии.

Список литературы

1. Chirkova Zh.V., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Abramov I.G., Petzer A., Petzer J.P., Suponitsky K.Yu. An evaluation of synthetic indole derivatives as inhibitors of monoamine oxidase // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2016. № 9 (26). P. 2214–2219.
2. Chirkova Zh.V., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Abramov I.G., Petzer A., Engelbrecht I., Petzer J.P., Suponitsky K.Yu., Veselovsky A.V. An investigation of the monoamine oxidase inhibition properties of pyrrolo[3,4-*f*]indole-5,7-dione and indole-5,6-dicarbonitrile derivatives // Drug Dev. Res. 2018. № 2 (79). P. 81–93.
3. Чиркова Ж.В., Кабанова М.В., Филимонов С.И., Сергеев С.С., Смирнова Е.А., Судзиловская Т.Н. Синтез *N*-замещенных 1-гидроксипирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионов // Журн. орг. химии. 2017. №2 (53). С. 203–208.

УДК 519.6, 541.124/128

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $YV_xP_{1-x}O_4$
MICROWAVE SYNTHESIS OF MIXED CRYSTALS $YV_xP_{1-x}O_4$

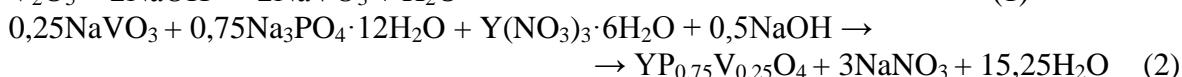
Мальцев С.А., Куркин Н.А., Томина Е.В.
Maltsev S.A., Kurkin N.A., Tomina E.V.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
 e-mail: sergmaltsev97@mail.ru

The relevance of the work is due to the fact that vanadate-phosphates are one of the most promising families of phosphors, superior in their luminescent properties of pure vanadates and phosphates. Purpose of work was to optimization of methods of synthesis $YV_xP_{1-x}O_4$, activated by microwave radiation. Results: the powder was synthesized by microwave synthesis $YV_{0,25}P_{0,75}O_4$. Key words: nanopowders, phosphors, yttrium vanadate, microwave radiation.

Редкоземельные люминофоры используются преимущественно в двух основных областях: освещение и дисплеи [1]. $YV_{1-x}P_xO_4:Eu^{3+}$ потенциально может быть красным излучающим люминофором для PDP. Стабильность и высокотемпературные люминесцентные свойства $YVO_4:Eu^{3+}$ как люминофора улучшаются при частичной замене VO_4^{3-} аниона с изоморфным ему анионом PO_4^{3-} . Для синтеза порошков $YV_{1-x}P_xO_4:Eu^{3+}$ микронного размера и их тонких пленок применялись твердофазный метод, пиролитический спрей-метод и золь-гель метод [2, 3]. К сожалению, все вышеперечисленные методы синтеза требуют высокотемпературного прокаливания (1100 °C) в течение нескольких часов, т.е. являются достаточно энергозатратными. Преимуществами микроволнового синтеза являются относительная простота, низкая энергозатратность и скорость [4]. Кроме того, в ходе микроволнового воздействия удается избежать неконтролируемого изменения состава исходной смеси.

Прекурсорами выступали: оксид ванадия (V) V_2O_5 (ЧДА ТУ 6-09-4093-88), натрий фосфорнокислый, 12 водный $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ (ЧДА ОКП 26 2112 1152 00 ГОСТ 9337-79), шестиводный иттрий азотнокислый $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ЧДА CAS 13494-98-9), гидроксид натрия NaOH (ЧДА ГОСТ 432877). Синтез $YV_{0,25}P_{0,75}O_4$ проводился под воздействием микроволнового и ультразвукового излучений по следующей схеме:



Реагенты смешивали в эквивалентных количествах, предварительно растворив в дистиллированной воде. Полученный раствор подвергали микроволновому излучению три раза в течение 5 минут. Затем раствор помещали в ультразвуковую ванну на 10 минут. По окончании обработки ультразвуком раствор отфильтровывали и высушивали. Получившийся осадок отжигали в муфельной печи при температуре 800 °C в течение 1 часа.

Фазовый состав исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3, тип анода – Мо ($\lambda=0,71075$ нм). Съёмку проводили в интервале углов $2\theta = 6-40^\circ$ с шагом 0.050. Размер ОКР (областей когерентного рассеивания) по данным РФА рассчитывали по формуле Шеррера.

Согласно данным РФА (рис. 1), синтезированный под действием микроволнового и ультразвукового излучений порошок, содержит преимущественно фазу YPO_4 . Однако на дифрактограмме имеются рефлексы, принадлежащие оксиду ванадия (VO_2). Хотелось бы отметить, что интенсивность этих пиков не велика, что говорит о малом количестве вещества.

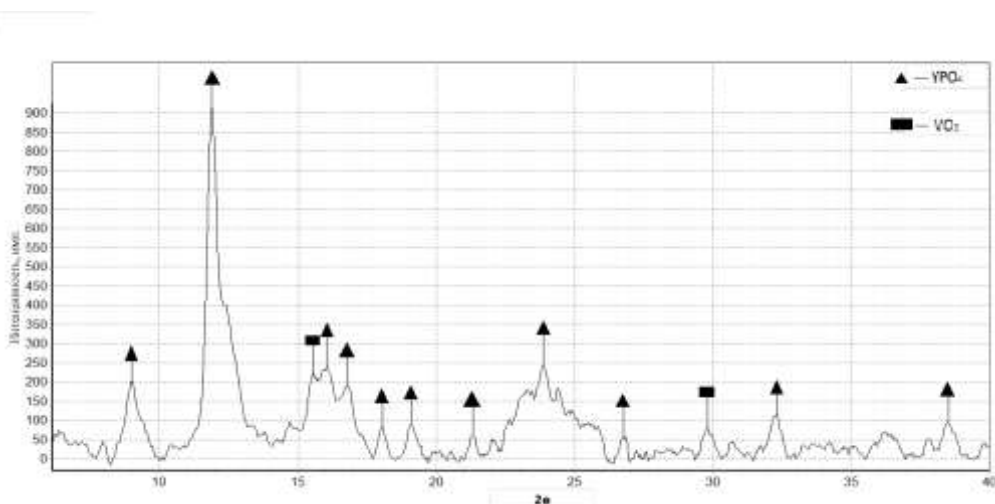


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца $YV_{0.25}P_{0.75}O_4$

Присутствие оксида ванадия может быть связано с протеканием побочной реакции при получении метаванадата натрия. Средний размер ОКР, найденный с использованием формулы Шеррера, для данного образца составляет 47 нм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00354 а. Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

Список литературы

1. *Ya Lin Xu et al.* Synthesis and photoluminescence properties of $Y_{1-x}(P_{0.6}V_{0.4})O_4:xEu^{3+}$ red-emitting phosphors // *J Mater Sci: Mater Electron*. 2018. Vol. 29. P. 714–720.
2. *Chia-Chin Wu et al.* Synthesis and VUV photoluminescence characterization of $(Y,Gd)(V,P)O_4:Eu^{3+}$ as a potential red-emitting PDP phosphor // *Chem. Mater*. 2007. Vol. 19. P. 3278–3285.
3. *Shimomura Yasuo et al.* Synthesis of $Y(P,V)O_4:Eu^{3+}$ red phosphor by spray pyrolysis without postheating // *The Japan Society of Applied*. 2005. V.44. № 3. P. 1356–1360.
4. Способ синтеза люминофора на основе ортованадата иттрия : патент на изобретение RU 2548089 Рос. Федерация : МПК: C09K11/78; C09K11/82 / Е. В. Томина, И. Я. Миттова, Н. А. Бурцева, Б. В. Сладкопечев; Патентообладатель ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет». Москва, 2015. (заявка № 2013150387/05; дата поступления 12.11.2013; опубликована 20.05.2015).

УДК 541.183.12+549.67+546.28

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТА ШАБАЗИТА ИЗ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА НАХЧЫВАНА SYNTHESIS AND RESEARCH OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF ZEOLITE SHABAZITE FROM NATURAL MINERAL OF NAKHCHYVAN

Мамедова Г.А.
Mamedova G.A.

Нахчыванское отделение Национальной Академии Наук Азербайджана Институт природных ресурсов, Нахчыван, Азербайджан
e-mail: gunelmamadova@mail.ru

One of the practically important zeolites is chabazite. Chabazite can be used in the chemical, petrochemical, oil refining industry as a molecular sieve, in separating a mixture of complex gases and solutions, in various catalytic processes, in

air purification, industrial and domestic water, in the nuclear industry in separating liquid waste from radioactive isotopes and in other industries for various purposes. A hydrothermal synthesis of chabazite zeolite was carried out on the basis of the Nakhchyvan natural zeolite from the Kyukyuchay deposit in the $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCl}_2$ medium. A natural Nakhchyvan zeolite with a mineralogical composition was used as an initial sample: mordenite 78,5 %, quartz 19,5 % and anortite 2,00%. Hydrothermal synthesis was carried out in a Mori type autoclave. The conditions for obtaining pure shabazit zeolite in phase relation: temperature 230 °C, concentration of thermal solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 15–20%, in the presence of a mineralizer CaCl_2 10–15%, processing time 100 hours. The original mineral and the reaction product were investigated by X-ray diffraction, derivatographic, IR spectral and elemental analysis methods. It has been established that on the basis of the natural Nakhchyvan zeolite, it is in the presence of a mineralizer that the chabazite is obtained in the phase. By X-ray phase analysis, it was established that the zeolite of chabazite crystallizes in a cubic system with the unit cell parameter $a = 9,459 \text{ \AA}$. The resulting product is stable to 950 °C.

На основе природного цеолита Нахчывана Кюкючайского месторождения был синтезирован практически важный цеолит шабазит. В качестве исходного образца был использован природный цеолит Нахчывана с минералогическим составом: морденит 78,5 %, кварц 19,5 % и анортит 2,00 %. Образцы тщательно промывались дистиллированной водой и сушились при 150 °C в течение 3 часов.

Гидротермальная модификация была проведена в автоклаве типа «Мори» объемом 18 см³ в термальном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в присутствии минерализатора CaCl_2 , коэффициент заполнения автоклавов $F=0,8$. Опыты по гидротермальной кристаллизации проводились без создания температурного градиента и без перемешивания реакционной массы. Отношение твердой фазы к жидкой 1:10.

Индивидуальная фаза – шабазит была получена при следующих условиях: природный цеолит+ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCl}_2$; концентрация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 15–20 %; концентрация CaCl_2 – 10–15 %; температура обработки 230 °C; время обработки – 100 часов.

Идентификация исходного материала и полученного продукта – шабазита проведена рентгенографическим, термогравиметрическим, ИК-спектроскопическим и элементным методами анализа.

В экспериментах использовали установку рентгеновский анализатор 2D PHASER «Bruker» (CuK_α -излучение, $2\theta = 20\text{--}80^\circ$). ИК-спектроскопические исследования проводились на ИК-спектрометре «Nicolet IS-10» в диапазоне частот 400–5000 см⁻¹. Образцы исследуемых цеолитов готовили таблетированием с KBr в воздушной среде в соотношении 1 мг цеолита/400 мг KBr с помощью ручного пресса «Spectroscopic Creativity Pike Technologies». Полученный порошок прессовался в таблетку диаметром 1 мм. Элементный анализ провели в аппарате «Launch of Triton XL ditution refrigerator – Oxford instrument». Дериватографические исследования провели в «Q-дериватограф-1500-Д» - венгерской фирмы MOM в динамическом режиме в области температур 20–1000 °C.

Цеолит шабазит кристаллизуется в кубической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 9,459 \text{ \AA}$. Результаты рентгенографического анализа и дифрактограмма шабазита представлены на рисунке и в таблице 1.

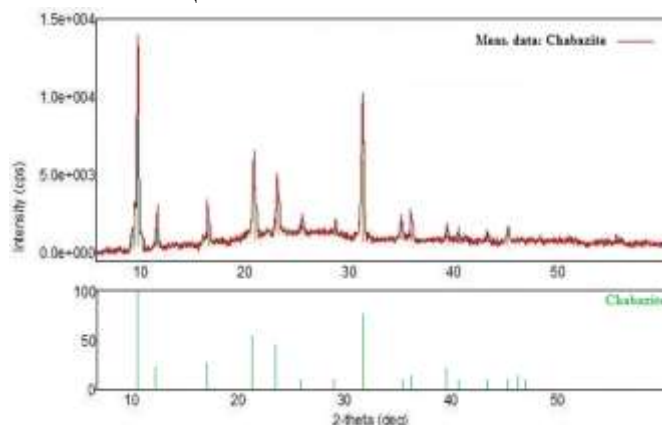


Рис. Дифрактограмма шабазита

Рентгенографические данные полученного шабазита

Шабазит			
$d_{\text{экс}}, \text{Å}$	$I_{\text{отн}}$	hkl	$d_{\text{выч}}, \text{Å}$
9,44	100	100	9,45
6,68	20	101	6,68
5,46	25	111	5,46
4,24	50	201	4,23
3,89	40	211	3,86
3,36	10	202	3,34
3,14	10	300	3,15
3,05	10	301	3,00
2,94	70	311	2,85
2,62	15	320	2,62
2,52	20	312	2,52
2,32	10	322	2,29
2,23	10	303	2,23
2,17	10	402	2,11
2,10	15	412	2,06
2,07	10	323	2,01
1,96	10	422	1,93
1,88	10	500	1,89
1,87	10	501	1,86

На основе параметров элементарной ячейки и индексов граней hkl в соответствии с сингонией кристалла были вычислены межплоскостные расстояния, что хорошо согласовались с экспериментальными данными.

Изучены дегидратационные и регидратационные свойства полученного шабазита. Так как полученный нами шабазит отличается термостабильностью (950 °С), то процесс дегидратации носит обратимый характер, то есть цеолитный характер. Дегидратированный при 120–350 °С образец полностью регидратируется в течение 72 ч., т.е. дегидратация носит обратимый характер.

УДК 544.478.02

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ Cu/Al₂O₃–ZrCeO₂ В РЕАКЦИИ
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНОЛА
Cu/Al₂O₃–ZrCeO₂ CATALYTIC SYSTEMS IN ETHANOL DEHYDROGENATION
REACTION**

Масленкова С.А., Чуклина С.Г., Харламова М.Ю., Кирюшкина В.В., Пылинина А.И.

Maslenkova S.A., Chuklina S.G., Kharlamova M.Y., Kirushkina V.V., Pylinina A.I

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

e-mail: sveta.maslyonkova@yandex.ru

The effect of supports various thermal treatments of Cu/Ce-ZrO₂-Al₂O₃ on catalytic performances in conversion of ethanol is investigated. The samples were characterized by physical and chemical methods. The experiments revealed that preparation temperature and critical temperature treatments strongly affects the reaction pass and sample morphology.

На данный момент гетерогенное каталитической превращение этанола является

наиболее перспективной технологией по использованию этанола как альтернативного топлива и прекурсора для получения ценного химического сырья. Но протестированные каталитические системы дают неудовлетворительные выходы реакций либо являются слишком затратными для производства. Одними из наиболее эффективных катализаторов являются медьсодержащие системы на основе оксидов кремния, алюминия. Однако, было обнаружено [1], что протекание превращения этанола сильно зависит не только от состояния активной фазы, но и от структуры носителя.

Медные каталитические системы на основе церий стабилизированного оксида циркония успешно прошли апробацию в качестве катализаторов дегидрирования этанола, продемонстрировав $W=83\%$ превращение этанола с селективностью по альдегиду $S=97\%$ [2, 3]. В данной же работе исследовались системы $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrCeO}_2$, а и были применены различные техники для их усовершенствования в дегидрировании этанола.

Таким образом, целью данной работы является изучение влияния различных вариаций термических обработок медьсодержащих смешанных оксидов циркония и алюминия на их каталитические свойства в процессе дегидрирования этанола.

Оксидные носители с различным соотношением оксида алюминия к оксиду цирконий-церий (20–75 мол. % Al_2O_3) были получены золь-гель методом при конечной температуре синтеза $T=180\text{ }^\circ\text{C}$ и $T=950\text{ }^\circ\text{C}$. Медь наносилась в количестве 5–20 мас. % путем пропитки из водного раствора. Полученные системы подверглись обработке экстремальным перепадом температур в инертной среде: нагрев до $400\text{ }^\circ\text{C}$ с последующим резким охлаждением до $-195,75\text{ }^\circ\text{C}$ жидким азотом.

Каталитическая активность систем изучалась в модельной реакции превращения этанола в диапазоне температур $250\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ в проточной каталитической установке с газохроматографическим анализом продуктов. Кроме того, физико-химические свойства катализаторов были дополнительно изучены адсорбцией азота по БЭТ и РФА, EXAFS-спектроскопии и адсорбцией пиридина из раствора.

При этом было обнаружено, что различная температура синтеза носителей кардинально меняет структурные свойства носителей, а при этом каталитические характеристики сохраняются. Обработка экстремальным перепадом температур по-разному влияет на активность катализаторов в данной реакции. Установлено, что противоположный эффект криообработок связан с формированием кристаллической фазы оксида циркония в носителях $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrCeO}_2$, которое наблюдается только при конечной температуре синтеза носителей $T = 950\text{ }^\circ\text{C}$.

Таким образом, изменение каталитических характеристик активной фазы меди объясняется изменением структуры оксидных носителей в процессе температурных предобработок. А на поверхности наблюдается формирование каталитических центров разной природы и изменению их количества.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 18-33-00922) и при поддержке Программы РУДН «5-100».

Список литературы

1. *André G. Sato, Diogo P. Volanti.* Site-selective ethanol conversion over supported copper catalysts // *Catalysis Communications*. 2012. Vol. 26 (5) P. 122–126.
2. *Chuklina S.G., Pylinina A.I., Podzorova L.I. etc.* Ethanol dehydrogenation on copper catalysts with ytterbium stabilized tetragonal ZrO_2 support // *Russ. J. Phys. Chem.* 2016. A. 90. P. 2370–237
3. *Pylinina A., Chuklina S., Maslenkova S., Podzorova L.* Synthesis and catalytic properties of cu-containing complex zr-al-ce-oxides for ethanol conversion // *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management. SGEM*. 2018. Vol. 18 (6.3) P. 349–354

УДК 519.6, 541.124/128

**КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ВАНАДАТОВ
ВИСМУТА. ПОЛУЧЕНИЕ, АТТЕСТАЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
COMPOSITE MATERIALS BASED ON SUBSTITUTED BISMUTH VANADATES.
OBTAINING, CERTIFICATION AND INVESTIGATION OF PROPERTIES****Мокрушина А.Г., Крылов А.А., Емельянова Ю.В., Буянова Е.С.****Mokrushina A.G., Krylov A.A., Emelyanova Y.V., Buyanova E.S.**

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

e-mail: angelina-mokrushina@yandex.ru

BIMEVOX samples (Me= Fe, Nb) were synthesized by solid state reaction technique. These samples were subjected to XRD and SEM. Ionic conductivity of all prepared compositions of BIMEVOX was studied by impedance spectroscopy. All dependencies for the studied samples is typical for the BIMEVOX family.

Композитные твердые электролиты – особый класс твердофазных гетерогенных материалов, обладающих высокой ионной проводимостью, что в сочетании с возможностью варьирования в широких пределах других физико-химических свойств, делает эти материалы перспективными для использования в различных электрохимических устройствах. Замещенные ванадаты висмута представляют интерес для создания композитных материалов, так как имеют достаточно высокие значения общей электропроводности при умеренных температурах (порядка 10^{-3} Ом/см при 773 К), а также практически полное отсутствие электронной и доминирование кислородно-ионной составляющей проводимости.

Образцы семейства BIMEVOX с общими формулами $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ (BIFEVOX) и $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-\delta}$ (BINBVOX), где $x = 0,3, 0,5$ получены по стандартной керамической технологии. Аттестация образцов проведена при помощи РФА. Образцы твердых растворов состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ ($x = 0,1-0,5$, с шагом 0,1) получены по аналогичной технологии. С помощью РФА установлены области гомогенности твердых растворов. Образцы кристаллизуются в тетрагональной установке с пространственной группой $I4/mmm$, т.е. отвечают высокотемпературной γ -модификации твердого раствора. Определены параметры элементарной ячейки соединений. Получение композитных материалов осуществляли путем механического смешения и дальнейшего отжига исходных компонентов в определенных массовых соотношениях. В качестве второго компонента композита выступали нанопорошки оксидов Fe_2O_3 и Bi_2O_3 . Проведена проверка химической совместимости компонентов композита, показано, что оксид висмута частично достраивает решетку BIMEVOX. Путем высокотемпературного РФА исследована последовательность фазовых превращений в композитах (BIMEVOX, оксид) (303–1073 К), рассчитана температурная зависимость ПЭА компонентов композитов. Для оценки фазового и элементного состава композитов использован метод растровой электронной микроскопии с возможностью энергодисперсионного микроанализа. Для ряда композитов оценены фотокаталитические характеристики.

Электропроводность полученных материалов измерена в зависимости от термодинамических параметров среды методом импедансной спектроскопии: как функция температуры в диапазоне температур 1073–473 К в режиме нагревания-охлаждения; при заданной активности кислорода в интервале температур $1098 \leq T, \text{K} \leq 973$ и парциальных давлениях кислорода $-5 \leq \lg(p(\text{O}_2), \text{атм.}) \leq -0.68$. Изобарические исследования проводимости наглядно показывают наличие перехода $\gamma' - \gamma$, характерного для данного типа соединений. Изотермические исследования показывают изменение типа проводимости. По полученным данным можно сделать вывод, что композиты на основе BIFEVOX показывают смешанный характер проводимости (ионный с электронной составляющей).

По данным импедансной спектроскопии построены температурные и барические

зависимости общей проводимости образцов. Для всех исследованных составов наблюдается типичная прямолинейная аррениусовская зависимость проводимости от температуры, характерная для γ -модификации ВІМЕVОХ.

УДК 546.62'41

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ОРТОАЛЮМИНАТА
КАЛЬЦИЯ
ZOL-GEL SYNTHESIS OF LUMINOPHERS BASED ON CALCIUM
ORTOALUMININATE**

**Мошкина А.В.
Moshckina A.V.**

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: moshckina.anastasia@gmail.com

The synthesis of compounds of $\text{Ca}_{2,05}\text{Eu}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_6$. Studied the change in and the luminescence intensity $\text{Ca}_{2,05}\text{Eu}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_6$ – phosphor depending on the polycondensing agent used

В современном мире широко используются люминесцентные материалы, полученные с использованием редкоземельных ионов. [1]. Такие материалы являются основополагающими элементами современных устройств генерации, передачи и управления оптическими сигналами. Широкое применение имеют лазерные приборы различного свечения, индикаторы, плазменные панели.

Одним из наиболее распространенных методов получения люминесцентных материалов является золь-гель метод [2]. Он позволяет увеличить фазовую однородность продукта, а также является простым в применении и не требует специализированного оборудования.

Цель данной работы заключалась в синтезировании золь-гель методом люминофоров на основе кубического алюмината кальция и исследовании влияния различных полимеризующих агентов, таких как лимонная, винная и яблочная кислоты, на люминесцентные свойства.

Синтез люминофора на основе кубического алюмината кальция был проведен с использованием наногидрата нитрата кальция (Ca^{2+}), тетрагидрата нитрата алюминия (Al^{3+}) и моногидратов лимонной (H_4Cit), винной (H_4Tar) и яблочной (H_3Mal) кислот. В качестве активатора выступал европий (Eu^{3+}), который вводился в систему через оксид трехвалентного европия, растворенного в азотной кислоте. Реагенты были взяты в мольном соотношении $\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+}:\text{H}_4\text{Cit}$ (H_4Tar ; H_3Mal): Eu^{3+} равном 2,95:3:5:0,05. Полученные растворы высушивали в сушильном шкафу при 130 °С. Полученные порошки отжигали в муфельной печи при температуре 1000–1200 °С.

Люминесцентные характеристики полученных люминофоров оценивали по спектрам возбуждения и спектрам люминесценции (рис. 1,2). Максимальное излучение происходило с длиной волны $\lambda = 621\text{nm}$, что соответствует длине волны красного света. Люминофоры, полученные с использованием яблочной кислоты, обладают максимальной интенсивностью свечения, а, следовательно, обладает более выраженными люминесцентными свойствами.

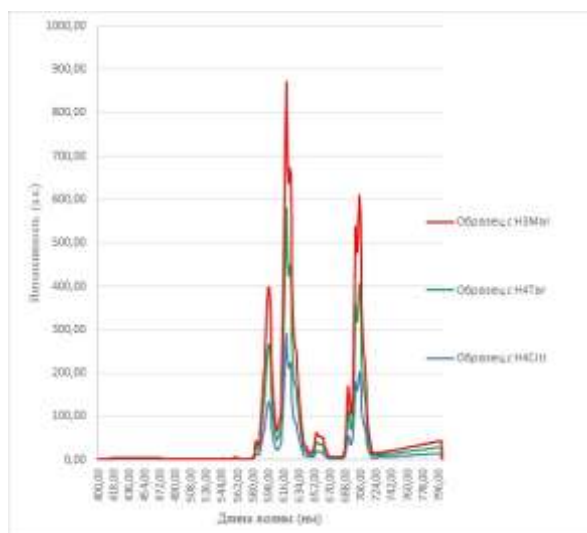


Рис. 1. Спектр излучения (E_m) для полученных люминофоров

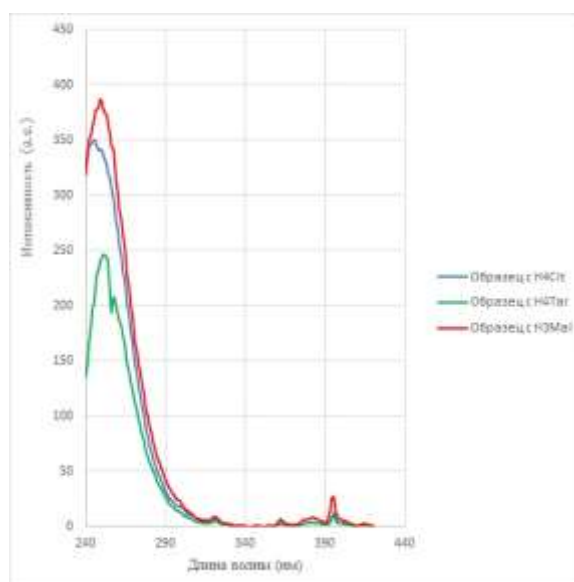


Рис. 2. Спектры возбуждения (E_x) для полученных люминофоров

По итогу работы был получен кубический алюминат кальция и люминофоры на его основе с использованием различных органических кислот как поликонденсирующих агентов. Анализ спектров люминесценции показал, что люминофоры, полученные с использованием всех трех органических кислот в качестве поликонденсирующих агентов, дают красное свечение. Наибольшей интенсивностью свечения обладает люминофор, синтезированный с использованием яблочной кислоты.

Список литературы

1. Казанкин О.Н., Марковский Л.Я. Неорганические люминофоры. Л. : Химия, 1975. 192 с.
2. Шилова О. А., Мошиников В. А, Таиров Ю. М. и др. Золь-гель технология микро- и нанокомполитов. Санкт-Петербург : Лань, 2013. 304 с.

УДК 547.496.2

СИНТЕЗ И РОСТСТИМУЛИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ДИТИОКАРБАМАТОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ SYNTHESIS AND GROWTH-STIMULATING ACTIVITY OF HETEROCYCLIC AMINES DITHIOCARBAMATES

Муканова М.С.¹, Сычева Е.С.¹, Токпаев Р.Р.¹, Мухамадиев Н.С.², Сарсенбаева Г.Б.²
Mukanova M.S.¹, Sycheva Ye.S.¹, Tokpaev R.R.¹, Mukhamadiev N.S.², Sarsenbaeva G.B.²

¹Центр физико-химических методов исследования и анализа

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Казахский НИИ карантина и защиты растений им. Ж. Жиёмбаева, Алматы, Казахстан

e-mail: chem_mukan@mail.ru

Dithiocarbamates of heterocyclic amines adenine, indole and benzotriazole, which have growth-stimulating activity, were synthesized. Synthesis of the potassium and sodium dithiocarbamates were carried out by reacting of heterocyclic amines 1*H*-indole, adenine and 1,2,3-benzotriazole with carbon disulfide in the presence of alkali in ethyl alcohol at room temperature. Potassium 6-amino-9*H*-purine-9-carbodithioate 1 (96 %), sodium 1*H*-indole-1-carbodithioate 2 (67 %) and potassium 1*H*-Benzo[d][1,2,3]triazole-1-carbodithioate 3 (66 %) were isolated. The structure of the synthesized compounds 1-3 was established based on the data of elemental analysis and on the IR, ¹H and ¹³C NMR spectroscopic data. The growth-stimulating activity of the synthesized compounds 1-3 was studied on the seeds of spruce. Activity was assessed by two parameters: the length of the seedlings and the germination of the shoots. It was established that synthesized dithiocarbamates 1-3, at a concentration of 0,01 %, activates the length of seedlings to 6,9–8,8 cm and increase the germination of shoots up to 86–88 %.

Гетероциклические природные амины являются структурными фрагментами многих биологически активных веществ, обладающих антимикробной, противотуберкулезной, антиоксидантной, ростстимулирующей и другими видами активности [1-5]. В настоящее время исследователей привлекают также и дитиокарбаматы, которые находят широкое применение в различных химических технологиях, сельском хозяйстве, медицине и обогащении полезных ископаемых. Производные дитиокарбаминовых кислот известны как гербициды, фунгициды, флотореагенты, также обладают антимикробной активностью [6-8].

Разработаны условия синтеза дитиокарбаматов гетероциклических аминов аденина, индола и бензотриазола. Синтез дитиокарбаматов калия и натрия осуществляли взаимодействием гетероциклических аминов аденина, 1*H*-индола и 1,2,3-бензотриазола с сероуглеродом в присутствии щелочи в среде этилового спирта при комнатной температуре (рис. 1).

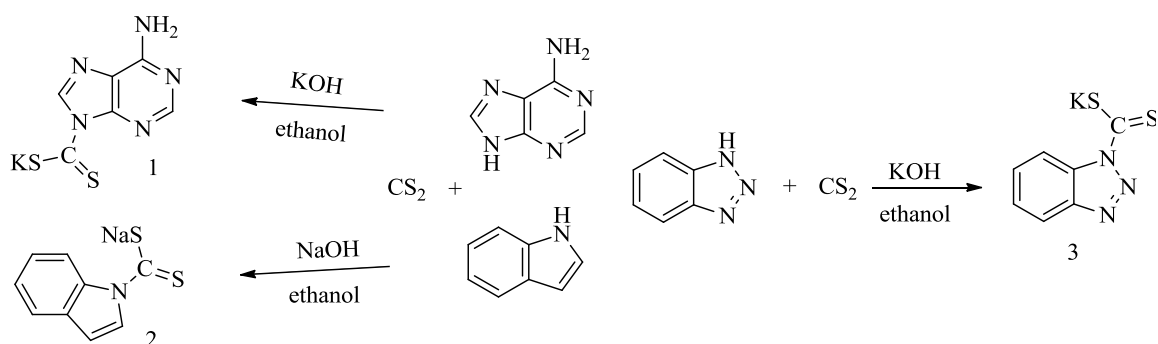


Рис. 1. Синтез дитиокарбаматов калия и натрия 1–3

Ход реакций контролировали с помощью метода тонкослойной хроматографии на силикагеле. В результате в индивидуальном виде выделены с соответствующими выходами 6-амино-9*H*-пурин-9-карбодитиоат калия 1 (96 %), 1*H*-индол-1-карбодитиоат натрия 2 (67 %) и 1*H*-бензо[d][1,2,3]триазол-1-карбодитиоат калия 3 (66 %).

Строение синтезированных соединений 1-3 установлено на основании данных элементного анализа, ИК-спектров и спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . В ИК-спектрах соединений 1-3 проявляется полоса поглощения валентных колебаний C=S группы в области 1111–1128 cm^{-1} . Валентные колебания C-S связи присутствуют в области 609–739 cm^{-1} .

Ростстимулирующая активность синтезированных соединений 1-3 исследована на семенах ели (табл.). Активность оценивалась по двум параметрам: длина проростков и всхожесть побегов. Установлено, что синтезированные дитиокарбаматы 1-3 в концентрации 0,01 % активируют длину проростков до 6,9–8,8 см и увеличивают всхожесть побегов до 86–88 %.

Таблица

Влияние дитиокарбаматов на посевные качества семян ели

№ соединения и концентрация препарата, %	Длина проростка, см	Всхожесть, %
Контроль	4,0	84
1 (0,01 мг/г)	6,9	86
2 (0,01 мг/г)	8,8	88
3 (0,01 мг/г)	8,1	88

Таким образом синтезированные нами дитиокарбаматы гетероциклических аминов являются эффективными стимуляторами прорастания семян ели и могут найти применение в сельском хозяйстве в качестве стимуляторов роста при посадке хвойных и других деревьев.

Работа выполнена при поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках научно-технической программы №BR05236420 ««Зеленые» технологии на основе сверхкритических сред».

Список литературы

1. *Nicholas D. Franza, Juan Manuel Belardinelli, Michael A. Kaminski et. al.* Design, synthesis and evaluation of indole-2-carboxamides with pan anti-mycobacterial activity // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2017. Vol. 25. № 14. P. 3746–3755.
2. *Velezheva V., Brennan P., Ivanov P. et. al.* Synthesis and antituberculosis activity of indole-pyridine derived hydrazides, hydrazide-hydrazones, and thiosemicarbazones // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2016. Vol. 26. № 3. P. 978–985.
3. *Alksnis E., Korneeva D., Lukevics E.* Adenine and uracil derivatives with antitubercular activity // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2001. Vol. 37. №. 6. pp 743–746.
4. *Brizzolari A., Marinello C., Carini M., Santaniello E., Biondi P.A.* Evaluation of the antioxidant activity and capacity of some natural N6-substituted adenine derivatives (cytokinins) by fluorimetric and spectrophotometric assays // *Journal of Chromatography B*. 2016. Vol. 1019. P. 164–168.
5. *Prasad P. Dixit, Vijaykumar J. Patil, Prathap S. Nair et al.* Synthesis of 1-[3-(4-benzotriazol-1/2-yl)-3-fluorophenyl]-2-oxo-oxazolidin-5-ylmethyl]-3-substituted-thiourea derivatives as antituberculosis agents // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2006. Vol. 41. № 3. P. 423–428.
6. *Rathore H. S., Ishratullah K., Varshney C., Varshney G., Mojumdar S. C.* Fungicidal and bactericidal activity of metal diethyldithiocarbamate fungicides // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008. Vol. 94. № 1. pp 75–81.
7. *Ghabraie E., Moghimi H., Balalaie S.* Efficient synthesis of functionalized dithiocarbamate derivatives through one-pot three-component reaction and evaluation of their antimicrobial activities // *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2013. Vol. 10/ № 4. pp 725–732.
8. *Damian C. Onwudiwe, Anthony C. Ekennia.* Synthesis, characterization, thermal, antimicrobial and antioxidant studies of some transition metal dithiocarbamates // *Research on Chemical Intermediates*. 2017. Vo. 43. № 3, pp 1465–1485/
9. Инновационный патент РК № 26587. Дециловый эфир морфоллдитиокарбаминовой кислоты, обладающий пенообразующей способностью / Муканова М.С., Ержанов К.Б., Тусупбаев Н.К., Ержанова Ж.А., Муханова А.А. БИ № 12. Оpubл. 25.12.2012.

УДК 678.02:66.095.3; 667.6

**ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИДИМЕТИЛБОРЦИРКОНСИЛОКСАНА ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ
ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПО РЕАКЦИИ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**
**THE USE OF POLYDIMETHYLBORZIRCONSILOXANE FOR CURING
POLYORGANOSILICONE COMPOSITIONS BY THE REACTION OF
POLYCONDENSATION**

Неёлова О.В.¹, Шутов Д.Г.², Панова Т.А.²
Neyolova O.V.¹, Shutov D.G.², Panova T.A.²

¹Северо-Осетинский государственный университет имени Коста Левановича Хетагурова,
Владикавказ, Россия

²АО «Научно-исследовательский институт электронных материалов», Владикавказ, Россия
e-mail: o.neelova2011@yandex.ru

A method for the synthesis of polydimethylborzirconsiloxane has been developed, which is used as a vulcanizer for creating one-component silicone compositions cured by a polycondensation reaction. The compositions are intended for passivation and protection of p-n-junctions of products of micro- and nanoelectronics.

Композиции на основе кремнийорганических полимеров (силиконов) нашли широкое применение в микро- и нанoeлектронике в качестве пассивирующих и защитных покрытий p-p-переходов высоковольтных полупроводниковых приборов. Они отличаются хорошей влаго- и атмосферостойкостью, выдерживают воздействие высоких (250–300 °С) и низких (минус 60–70 °С) температур, обладают достаточно хорошей адгезией к металлу, стеклу, керамике и различным пластикам, высокими электроизоляционными свойствами [1]. Отверждение этих композиций проводится как при комнатной температуре по реакции поликонденсации (RTV) [2], так и по реакции полиприсоединения (LTV) [3]. Для RTV-силиконовых систем инициатором процесса полимеризации является влага, содержащаяся в воздухе. В результате реакции поликонденсации выделяется небольшое количество низкомолекулярных веществ, способных при защите изделий микроэлектроники ухудшать их надежность и рабочие характеристики. Поэтому необходимо использовать в составе композиций отверждающие системы, не образующие при вулканизации покрытий коррозионно-активных продуктов. Композиции, отверждающиеся по реакции полиприсоединения, не имеют побочных продуктов при отверждении, но, как правило, их вулканизация идет при высоких температурах.

Установлено, что введение различных гетероатомов, в частности, бора, титана, фосфора, в силоксановую цепь оказывает стабилизирующее действие при окислительной термодеструкции полиорганосилоксанов по сравнению с соответствующими полиорганосилоксанами. Для повышения пассивирующего действия и термостойкости кремнийорганических композиций, отверждающихся по реакции поликонденсации, синтезирован полидиметилборцирконсилосан, представляющий собой продукт взаимодействия линейного α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксана с борной кислотой H_3BO_3 и ацетилацетонатом циркония $(C_5H_7O_2)_4Zr$, полученный при массовом соотношении компонентов 100:16,8:0,65, что соответствует соотношению атомов Si:B:Zr = 1000:200:1 [4]. Синтезированный полимер представляет собой непрозрачную пастообразную массу, которая легко гидролизуеться на воздухе, изменяя свою окраску, поэтому его хранят в герметичных емкостях. Содержание элементного бора составляет в нем 0,5–2 %, циркония – 0,05–0,15 %. Очищенный от продуктов гидролиза полимер вводили в композиции на основе низкомолекулярных кремнийорганических каучуков и силоксановых блок-сополимеров, предварительно растворив его в триэтоксисилане $HSi(OC_2H_5)_3$, используемом в качестве сшивающего агента.

Такая отверждающая система обеспечивает высокие технологические свойства

композиций: отверждаемость на воздухе при комнатной температуре, однокомпонентность состава и длительный срок хранения в герметичной упаковке (не менее 6 месяцев). Исследования показали, что введение в композиции гетеросилоксана, содержащего атомы бора и циркония, в сочетании с триэтоксисиланом значительно повышает адгезию силиконовых покрытий к различным металлам, кремнию, стеклу силикатному и органическому и не приводит к образованию при отверждении веществ, способных вызывать коррозию активных элементов изделий электронной техники.

Использование полидиметилборцирконсилоксана в качестве компонента отверждающей системы позволило разработать серию однокомпонентных коррозионно-пассивных кремнийорганических материалов, применяемых в технологии изготовления изделий микроэлектроники: защитных компаундов [5,6], электроизоляционного лака [7] и клеев [8]. Для стабилизации активной поверхности р-п-переходов высоковольтных кремниевых транзисторов и столбов разработана пассивирующая кремнийорганическая композиция (подслой), основу которой составляет раствор полидиметилборцирконсилоксана в толуоле [9].

Разработанные материалы обладают повышенными электроизоляционными, адгезионными и влагозащитными свойствами, а также устойчивостью покрытий к длительному воздействию высоких температур и влажности. Покрытия работоспособны в диапазоне температур от $-(65-70)^{\circ}\text{C}$ до $+(220-250)^{\circ}\text{C}$. Рекомендуемая толщина защитного слоя для жестких режимов эксплуатации составляет 100–200 мкм.

Применение разработанных силиконовых материалов в технологии производства изделий микроэлектроники позволяет повысить процент выхода годных полупроводниковых приборов, их качество и надежность при долговременной работе в условиях воздействия повышенных температур, электрических напряжений и влажности.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям, программа «Старт» (Старт-1), заявка № С1-51344.

Список литературы

1. *Попова Г.Е.* Кремнийорганические защитные материалы в изделиях микроэлектроники и в технологии печатных плат // *Обзоры по электронной технике. Сер. 6. Материалы.* 1988. Вып. 8 (1414). 43 с.
2. *Минасьян Р.М.* Однокомпонентные силиконовые клеи-герметики // *Клеи. Герметики. Технологии.* 2008. №6. С. 7–10.
3. *Нанушьян С.Р.* Кремнийорганические материалы ускоренной вулканизации: история создания и развития направления // *Химическая промышленность сегодня.* 2015. № 11. С. 21–26.
4. *Neelova O.V., Gazzaeva R.A.* A Curing System for Polyorganosiloxane Compositions // *Polymer Science. Series D.* 2018. Vol. 11. № 1. P.50–55.
5. *Неёлова О.В.* Высокочистые кремнийорганические заливочные компаунды, предназначенные для применения в микроэлектронике // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2007. Т. 50. Вып. 11. С. 78–81.
6. *Неёлова О.В., Гуззитаева М.Ф.* Тиксотропная силоксановая композиция для защиты бескорпусных высоковольтных полупроводниковых приборов // *Клеи. Герметики. Технологии.* 2018. № 9. С. 2–9.
7. *Неёлова О.В.* Кремнийорганическая композиция для защиты изделий электронной техники с повышенными адгезионными свойствами и термо- и морозостойкостью покрытий // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология.* 2014. Т. 57. № 9. С. 86–92.
8. *Neyolova O.V., Gazzaeva R.A.* Organopolysiloxane composition for glueing glass to metal // *Polymer Science. Series D.* 2016. Vol. 9. № 3. P. 255–259.
9. *Neelova O.V.* Siloxane Composition for the Passivation of p–n Junctions of High-Voltage Semiconductor Devices // *Polymer Science. Series D.* 2018. Vol. 11. №2. P. 159–164.

УДК 546.05, 546.26-162

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ОКСИДОВ ГРАФИТА INVESTIGATION OF GRAPHITE OXIDE SYNTHESIS

Никитёнок О.В.¹, Нецкина О.В.², Баннов А.Г.¹
Nikityonok O.V.¹, Netskina O.V.², Bannov A.G.¹

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

²Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

e-mail: on_l8g101@mail.ru

Samples of graphite oxide were obtained using a modified Hammers method. The obtained samples were studied using methods such as X-ray phase analysis, energy dispersive spectroscopy, thermal analysis, infrared spectroscopy and Boehme titration.

Исследование свойств различных материалов является одним из самых интересных направлений в науке в настоящее время. Модифицированные углеродные материалы обладают уникальным сочетанием физических и химических свойств, благодаря чему вызывают особый интерес. К числу таких материалов можно отнести оксид графита (ОГ).

ОГ имеет ряд важных преимуществ, которые привлекают внимание для дальнейшего изучения и применения данного материала:

1. Электронные свойства, которые могут переводить материал из проводника в полупроводник и даже диэлектрик;
2. Легкость диспергирования в воде и органических растворителях;
3. Способность расширяться при нагреве с образованием пористого восстановленного оксида графита.

Оксид графита широко применяется в области биотехнологии, биоинженерии, доставки лекарств, визуализации клеток и биосенсоров, благодаря его биосовместимости [1]. Благодаря наличию кислородсодержащих функциональных групп низкая электропроводность оксида графита делает его перспективным материалом для решения проблемы коротких замыканий в электрических цепях.

При производстве оксида графита на качество и свойства получаемого продукта влияют многие факторы, в том числе используемые реагенты, температура реакции, предварительная обработка исходного материала и время выдержки реакционной смеси. Таким образом, варьируя параметры процесса, можно получать ОГ с различными свойствами. Так как не известны чёткие взаимосвязи между параметрами проведения процесса и свойствами получаемого продукта, исследования таких закономерностей обладает несомненной актуальностью.

На сегодняшний день существует несколько основных методов получения оксида графита: метод Броди [3], метод Штауденмайера [4], метод Хоффмана [5] и метод Хаммерса [6].

В данной работе синтез ОГ проводился с использованием модифицированного метода Хаммерса [7]. Высококачественный искусственный графит смешивали с нитратом натрия, перманганатом калия, серной кислотой, смесь выдерживали определенное время и заливали в лёд, с последующим добавлением пероксида водорода. Основные различия в синтезе образцов заключались в изменении количества используемого пероксида водорода.

Данная работа посвящена получению образцов оксидов графита, обладающих различной концентрацией кислородсодержащих функциональных групп. Анализ проводился при помощи таких методов исследования, как РФА, ЭДС, ТГ-ДСК и ИК-спектроскопия, титрование по методу Боэма.

В результате исследований было установлено, что в полученных образцах в незначительных количествах присутствует фаза графита, что отражается на 002 рефлексах спектров порошковой дифракции. Содержание кислорода и других функциональных групп

зависит от условий проведения синтеза. Выход продукта по массе от исходного содержания графита составлял выше 100 %, что говорило о внедрении значительного количества кислородсодержащих групп (C–O, C=O, C(O)O) в межслоевое пространство. С помощью методов титрования и ЭДС доказано, что существует оптимальный диапазон количества пероксида водорода, в пределах которого оксид графита получается наиболее окисленным.

Оптимизация параметров синтеза позволяет получать различные материалы, которые будут существенно отличаться по своим свойствам, что может быть в дальнейшем использовано в самых различных областях применения.

Список литературы

1. Chiu N-F., Fan S-Y., Yang C-D., Huang T-Y. Carboxyl-functionalized graphene oxide composites as SPR biosensors with enhanced sensitivity for immunoaffinity detection // Biosensor and Bioelectronics. 2016. Vol. 89. P. 370–376.
2. Brodie B.C. On the atomic weight of graphite // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 1859. Vol. 149. P. 249–259.
3. Staudenmaier L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure // Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 1898. Vol. 31. P. 1481–1487.
4. Hofmann U., Holst R. Uber die saurenatur und die methylierung von graphitoxyd // Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 1939. Vol. 72 P. 754–771.
5. William S., Hummers J., Offeman R.E. Preparation of graphitic oxide // Journal of the American chemical society. 1958. Vol. 80. P. 1339.
6. Баннов А.Г., Тимофеева А.А., Шинкарев В.В., Дюкова К.Д., Ухина А.В., Максимовский Е.А., Юсин С.И. Синтез и исследование свойств оксида графита и терморасширенного графита // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 2. С. 166–173.

УДК 544.0(12+16.2)+546.8(31.4+32)

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON ZIRCONIUM AND HAFNIUM OXIDES

Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В.
Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Drobot D.V.

МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: nikishina@mirea.ru

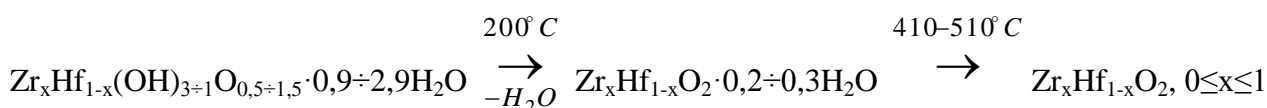
We have studied the physicochemical properties of mono- and bimetallic low-hydrated zirconium and hafnium hydroxides with the general formula $Zr_xHf_{1-x}(OH)_{3+1}O_{0,5+1,5\cdot 0,9\div 2,9}H_2O$ ($0\leq x\leq 1$). The result of elaborating a method of synthesis of zirconia and hafnia doped by rare earths (yttrium, erbium and scandium) by using of low-hydrated hydroxides of zirconium and hafnium as precursors are reported.

Керамические материалы на основе оксидов циркония и гафния нашли широкое применение в различных областях науки и техники, однако они не лишены недостатков, основной из которых заключается в том, что при повышении температуры происходит переход диоксидов из моноклинной в тетрагональную модификацию (при ~ 1170 °C в случае ZrO_2 и ~ 1720 °C в случае HfO_2). При этом происходит уменьшение объёма ($\sim 7-8$ %), что приводит к растрескиванию и разрушению материалов. Для устранения этого недостатка в промышленности используют диоксиды циркония и гафния, стабилизированные оксидами редкоземельных элементов.

В качестве предшественников для синтеза стабилизированных диоксидов циркония и гафния использованы моно- и биметаллические маловодные гидроксиды (МВГ) циркония и/или гафния общей формулы $Zr_xHf_{1-x}(OH)_{3+1}O_{0,5+1,5} \cdot 0,9 \div 2,9H_2O$ ($0 \leq x \leq 1$), полученные гетерофазным методом, основанном на взаимодействии твердых солей металлов (хлоридов и оксихлоридов) с концентрированным раствором аммиака [1].

Полученные МВГ представляют собой аморфные фазы с высоким содержанием оксидов (ZrO_2 – 65,6 масс.%, HfO_2 – 83,0 масс.%). Они характеризуются высокой степенью чистоты, хорошей фильтруемостью, медленнее стареют и поэтому хорошо сохраняют реакционную способность. МВГ входят в группу оксигидратов, в которых в качестве сорбционных центров выступают аква-группы, концевые ОН-группы, мостиковые ол- и оксо-связи.

Термическая обработка маловодных гидроксидов приводит к получению индивидуальных диоксидов циркония и гафния, либо их твердых растворов (если в составе исходного соединения присутствуют два металла). Установлено, что при увеличении содержания гафния в маловодном гидроксиде наблюдается рост температуры кристаллизации. Рассчитаны параметры решетки образцов моно- и биметаллических МВГ циркония и/или гафния, отожженных при 900 и 1200 °С. Выявлена закономерность в изменении параметров решетки от увеличения содержания гафния, подчиняющаяся закону Вегарда в случае образования твердых растворов. Результаты дифференциально-термического и рентгенофазового анализов позволили предложить схему термического разложения моно- и биметаллических МВГ циркония и/или гафния:



С использованием сорбционных свойств маловодных гидроксидов циркония и/или гафния синтезированы следующие составы – $Y_2O_3 \cdot 4ZrO_2$ (Y_2O_3 – 31,4 мол.%); $Y_2O_3 \cdot 16ZrO_2$ (Y_2O_3 – 10,3 мол.%); $Y_2O_3 \cdot 20ZrO_2$ (Y_2O_3 – 8,4 мол.%); $Y_2O_3 \cdot 4HfO_2$ (Y_2O_3 – 21 мол.%); $Y_2O_3 \cdot 6HfO_2$ (Y_2O_3 – 15 мол.%); $Y_2O_3 \cdot 9HfO_2$ (Y_2O_3 – 10,6 мол.%); $Y_2O_3 \cdot 18HfO_2$ (Y_2O_3 – 5 мол.%); $Er_2O_3 \cdot 27ZrO_2$ (Er_2O_3 – 10,3 мол.%); $Er_2O_3 \cdot 35ZrO_2$ (Er_2O_3 – 8,1 мол.%); $Sc_2O_3 \cdot 10ZrO_2$ (Sc_2O_3 – 10,1 мол.%); $Sc_2O_3 \cdot 13ZrO_2$ (Sc_2O_3 – 7,9 мол.%) [2].

При стабилизации диоксида циркония оксидом иттрия образуются твердые растворы внедрения на основе диоксида циркония тетрагональной модификации (в случае состава $Y_2O_3 \cdot 4ZrO_2$ – кубической модификации), оксидом эрбия – твердые растворы внедрения на основе диоксида циркония кубической модификации; оксидом скандия – твердые растворы на основе диоксида циркония тетрагональной модификации. Полученные данные хорошо согласуются с литературными. Для каждой фазы рассчитаны параметры элементарной ячейки. Полученные данные хорошо согласуются с эталонными для образцов диоксида циркония кубической и тетрагональной модификаций.

Для состава $Y_2O_3 \cdot 16ZrO_2$, предварительно отожженного при 1220 °С, проведено исследование дисперсии импеданса (рис. 1) при частоте 1 МГц.

Определив тангенсы угла наклона прямых, рассчитали энергию активации объема зерен (1,0 эВ) и энергию активации границ зерен (1,17 эВ). Их значения говорят о том, что полученный материал является типичным твердым кислород-проводящим электролитом, проявляющим ионную проводимость. Различия в энергии активации объема зерен и энергии активации по границам зерен показывают, что образец является поликристаллическим. Нелинейная зависимость энергии активации при частоте 1 МГц свидетельствует о наличии релаксационных процессов, которые проходят на границе зерен и связаны с поляризацией.

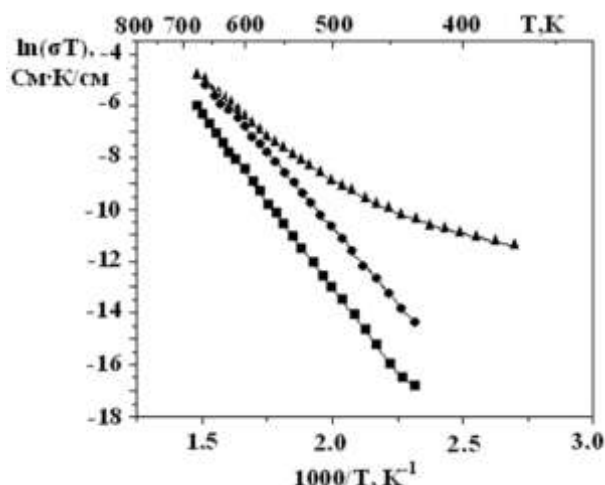


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости образца состава $Y_2O_3 \cdot 16ZrO_2$, отожженного при $1200\text{ }^\circ\text{C}$, при частоте 1 МГц:

- ▲ – общая проводимость,
- – проводимость объема зерен,
- – проводимость границ зерен

Максимальная удельная электропроводность при частоте 1 МГц и температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $0,24 \cdot 10^{-4}\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что является характерным значением для данного класса ионных проводников.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-03-00671).

Список литературы

1. Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В. Физико-химические свойства маловодных гидроксидов циркония и гафния и продуктов их термолиты // Неорганические материалы. 2015. № 12 (51). С. 1284–1292.
2. Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В. Диоксиды циркония и гафния, стабилизированные оксидами редкоземельных элементов (Y, Sc, Er): новые методы синтеза и свойства // Тонкие химические технологии. 2018. № 5 (13). С. 30–37.

УДК 541.135.541.64

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫХ ХОЛЕСТЕРИНОМ ПОЛИМЕРНЫХ И ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MOLECULAR IMPRINTED WITH CHOLESTEROL POLYMER AND HYBRID ORGANO-INORGANIC SORBENTS

Осипенко А.А.¹, Боровикова Л.Н.¹, Писарев О.А.^{1,2}

Osipenko A.A.¹, Borovikova L.N.¹, Pisarev O.A.^{1,2}

¹Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Россия

²Кафедра медицинской физики, Санкт-Петербургский государственный политехнический
университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: osipeno4kalex@mail.ru

Two approaches to the synthesis of sorbents molecularly imprinted by cholesterol molecules are investigated. Namely, block copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and ethylene glycol dimethacrylate (DMEG), as well

as granular microemulsion copolymerization of HEMA-DMEG on the surface of red amorphous Se nanoparticles stabilized with polyvinylpyrrolidone were used.

Разработка методов синтеза сорбентов, которые селективно сорбируют холестерин (ХС), является актуальной задачей в области создания новых высокоселективных гемосорбентов для лечения атеросклероза и гиперхолестеринемии. Эти болезни обусловлены повышенным уровнем ХС, триглицеридов, липопротеидов низкой и очень низкой плотности (ЛПНП) или атерогенных липопротеидов, а также низким содержанием в крови антиатерогенных липопротеидов высокой плотности. Для больных с гомозиготной формой семейной гиперхолестеринемии наиболее эффективным лечением является эфферентная терапия, в ходе которой селективное удаление ХС и ЛПНП из крови больного осуществляется путем гемосорбции или ЛПНП-афереза на иммуноаффинных сорбентах [1].

Молекулярный импринтинг является современным методом создания высокоселективных сорбентов. Молекулярно импринтированные сорбенты (МИС) представляют собой синтетические материалы, которые селективно взаимодействуют с целевой молекулой в присутствии близких по химической структуре соединений. Эти материалы получают при полимеризации функционального мономера и сшивающего агента в присутствии целевой молекулы (темплата) [2]. В результате после удаления темплата в полимерной сетке формируются специфичные сайты (импринт-центры), обладающие «молекулярной памятью» о целевой молекуле. В отличие от природных рецепторов, МИС обладают структурной стабильностью в широком интервале рН, ионной силы, температуры и содержания органических растворителей.

Для синтеза молекулярно импринтированных холестерином сорбентов (МИС-ХС) были разработаны два подхода: блочная сополимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) в растворителе и без растворителя, а также гранулярная микроэмульсионная сополимеризация ГЭМА-ДМЭГ на поверхности наночастиц красного аморфного селена (Se), стабилизированных поливинилпирролидоном (ПВП) – ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП [3]. Во втором случае наночастицы Se/ПВП одновременно выступали в роли стабилизаторов сложной эмульсии Пикеринга масло/вода/масло. В эмульсии Пикеринга инициация золь-гель перехода с формированием гранул ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП осуществлялась в масляной фазе сомономеров, распределенной в водной среде, а размер гранул сорбента определялся размером водных капель, распределенных в масляной среде бутанола.

Исследование методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) топографии сорбентов, синтезированных первым способом, показало, что полимерные сетки представляют собой развитые изопористые структуры с системой микро- и мезопор, причем молекулярно импринтированная матрица (рис. 1, а) является более рыхлой по сравнению с соответствующим неимпринтированным контрольным сорбентом (рис.1, б). В отличие от блочных, матрицы гибридных сорбентов состояли из сшитых между собой микроглобул с микро- и мезопорами (рис.1, в, г). При этом поверхность микроглобул импринтированного сорбента испещрена полостями в виде «лунных кратеров», сформировавшихся в результате активной диффузии молекул ХС в сополимеризующийся слой (рис.1, г).

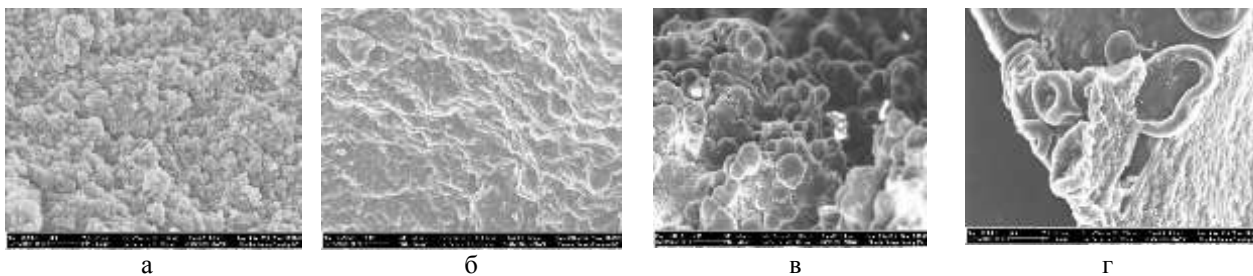


Рис.1. РЭМ фотографии блочных (а, б) и гранулярных гибридных органо-неорганических сополимеров (в, г)

Исследование ИК-спектров синтезированных сорбентов показало различия в образовании водородных связей в сетках импринтированных и соответствующих им контрольных сорбентов, в первую очередь, обусловленные формированием пор различной природы. В молекулярно импринтированных сорбентах формировались дополнительные поры – импринт-сайты с достаточно жесткой конформацией, которые оказывают значительное влияние на основные физико-химические и сорбционные свойства сорбентов. Показано, что водородные связи играют ключевую роль при взаимодействии сомономеров с ХС, как в процессе синтеза ХС-МИПов, так и при сорбции ХС

Показано, что реализация второго подхода к синтезу ХС-МИПов привела к созданию амфифильных гемосорбентов с высокой равновесной специфичной емкостью к ХС. Одновременно было достигнуто увеличение кинетической селективности сорбции, обусловленное распределением импринт-сайтов в поверхностном сорбирующем слое. Кроме того, введение аморфного Se в полимерную матрицу привело к появлению дополнительных сорбционных центров связывания атерогенных ЛПНП. Вместе с тем показано, что Se понижает уровень ЛПНП в организме. Следовательно, он может рассматриваться как конкурентная альтернатива антителам животных, которые являются селективными лигандами в иммуноаффинных сорбентах.

В ходе изучения динамики сорбции плазмы крови *in vitro* на лабораторных колонках величины степеней извлечения общего ХС были сопоставимы на блочных и гибридных органо-неорганических сорбентах и достигали порядка 30–40%. В сравнении с контрольными сорбентами селективность сорбции на молекулярно импринтированных сорбентах возрастала. При этом, сорбция на гибридных органо-неорганических сорбентах осуществлялась при хорошей смачиваемости и протеканности колонок. На блочных сополимерах наблюдалось нарушение скоростного режима в результате сжатия слоя сорбента при концентрировании плазмы крови.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта № 18-33-00710 мол_a).

Список литературы

1. Seidel D., Armstrong V.W., Schuff-Werner P. // Journal of Clinical Investigation. 1991. Vol.21. №.4. P.375–383.
2. Полякова И.В., Боровикова Л.Н., Ежова Н.М., Осипенко А.А., Писарев О.А., Власова Е.Н., Волчек Б.З. // Журнал Прикладной Химии. 2015. Т. 88. № 10. С. 103–113.
3. Polyakova I., Borovikova L., Osipenko A., Vlasova E., Volchek B., Pisarev O. // Reactive and Functional Polymers. 2016. Vol. 109. P. 88–98.

УДК 544.6.018.42-16

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СЛОЖНООКСИДНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ BaO – In₂O₃: ТЕРМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА COMPOSITES BASED ON COMPLEX OXIDE PHASES IN SYSTEM BaO – In₂O₃: THERMAL AND ELECTRICAL PROPERTIES

**Патрушева Д.А., Матвеев Е.С., Кочетова Н.А.
Patrusheva D. A., Matveev E. S., Kochetova N. A.**

Уральский Федеральный Университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
e-mail: patrushevada@mail.ru

Composites based on Ba₄In₆O₁₃ with Ba₂In₂O₅ as a heterogeneous dopant were prepared by using *glycine–nitrate combustion method*. It was shown that even a small dopant concentration leads to increasing of water uptake and

provides high total conductivity in wet atmosphere.

Сложнооксидные твердые электролиты с протонной проводимостью могут использоваться как функциональные материалы при изготовлении топливных элементов, датчиков состава газовой атмосферы, приборов дозированной подачи водородсодержащих газов и др. Для улучшения проводящих и механических свойств электролитной керамики потенциально эффективным является метод гетерогенного допирования (создание композиционных образцов); для сложных оксидов данный подход изучен в меньшей степени.

В системе BaO–In₂O₃ известны фазы, представляющие интерес как кислородно-ионные и протонные проводники. Индат бария состава Ba₂In₂O₅ имеет структуру типа браунмиллерита, которая характеризуется наличием структурных вакансий кислорода; при 930 °C происходит переход «порядок-беспорядок», сопровождающийся разупорядочением кислородных вакансий и резким увеличением кислородно-ионной проводимости. Во влажной атмосфере данный сложный оксид внедряет большое количество воды и проявляет преимущественно протонную проводимость, но значения её достаточно низкие [1]. Для соседней по диаграмме состояния фазы Ba₄In₆O₁₃ в литературе имеются данные по структуре: структура описывается как блочная, состоящая из перовскитоподобных блоков "Ba₂In₂O₆-" с октаэдрическими полиэдрами [InO₆], и блоков типа "Ba₂In₄O₇-", где координационный полиэдр [InO₅] имеет форму квадратной пирамиды [2]. Данные об электрических свойствах Ba₄In₆O₁₃ отсутствуют, однако исходя из структурных особенностей, можно предполагать возможность внедрения воды за счет достраивания полиэдров [InO₅] до октаэдров.

Близость структур Ba₂In₂O₅ и Ba₄In₆O₁₃, а также эвтектический характер квазибинарной системы Ba₂In₂O₅ – Ba₄In₆O₁₃ предполагает возможность создания композиционных образцов на основе данных индатов. В настоящей работе за основную фазу выбрали Ba₄In₆O₁₃, а Ba₂In₂O₅ использовали в качестве гетерогенной добавки в количестве 3 и 30 мол. %.

Поскольку при изготовлении композиционных материалов важно распределение фаз друг относительно друга, образцы 0,97Ba₄In₆O₁₃·0,03Ba₂In₂O₅ и 0,7Ba₄In₆O₁₃·0,3Ba₂In₂O₅ изготавливали по растворной глицин-нитратной технологии, позволяющей добиться наибольшей степени гомогенизации и диспергирования компонентов. Образцы подвергали отжигу в режиме 1200 °C–10 часов с последующим компактированием и спеканием при температуре 1250 °C. Индивидуальное соединение Ba₄In₆O₁₃ было получено по твердофазной технологии путем последовательных отжигов при температурах 800, 1000, 1200 °C.

Для аттестации образцов провели рентгенофазовый анализ (D8 Advance, Bruker, Германия). В композиционных образцах подтвердили наличие двух фаз в заданных соотношениях: основной фазой является Ba₄In₆O₁₃ орторомбической сингонии, пр. гр. *Ibam*, вторая фаза Ba₂In₂O₅ характеризуется орторомбической структурой с пр.гр. *Ima2*.

Электрические свойства исследовали методом импедансной спектроскопии (ИПИ-3, Институт проблем управления, Россия) при $f = 100\text{--}10^6$ Гц, $T = 300\text{--}950$ °C в сухой ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5}$ атм) и влажной ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм) атмосферах. Термические свойства изучали с использованием термического анализатора STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия), нагревая образец в температурном диапазоне 100–1000 °C.

Данные термического анализа сложного оксида Ba₄In₆O₁₃ показали, что образец при контакте с водосодержащей атмосферой способен внедрять в структуру молекулы воды (до 0,3 моль H₂O на формульную единицу), основное внедрение происходит при температурах ~350°C. Общая электропроводность в сухой атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5}$ атм) носит линейный характер и по значениям сопоставима с электропроводностью Ba₂In₂O₅ [1], во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм) наблюдается повышение электропроводности, что может свидетельствовать о появлении вклада протонного переноса.

Композиционные образцы внедряют большее количество воды; для состава, содержащего 3 мол. % Ba₂In₂O₅, оно составляет 0,6 моль на формульную единицу (рис. 1, а). Температурные зависимости общей электропроводности композитов при температурах ниже

800 °С носят линейный характер. Электропроводность в сухой атмосфере сопоставима с проводимостью $Ba_4In_6O_{13}$, однако во влажной атмосфере в средней области температур электропроводность существенно возрастает и для состава с 3 мол. % $Ba_2In_2O_5$ даже превосходит по значениям проводимость $Ba_2In_2O_5$ (рис. 1, б). С увеличением содержания гетерогенного допанта дальнейшего улучшения электрических свойств не наблюдается. Значения общей электропроводности $0,97Ba_4In_6O_{13} \cdot 0,03Ba_2In_2O_5$ в сравнении с $Ba_4In_6O_{13}$ в атмосферах с различным pH_2O при 450 °С приведены в таблице.

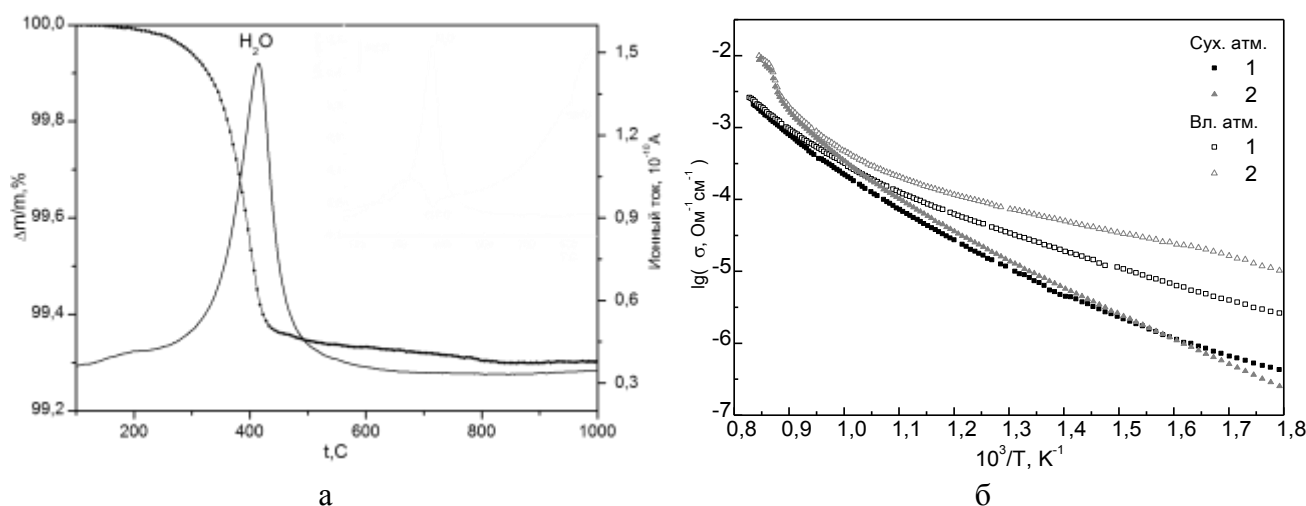


Рис. 1. Данные термического анализа композита $0,97Ba_4In_6O_{13} \cdot 0,03Ba_2In_2O_5$ (а) и температурные зависимости электропроводности образцов (1 – $Ba_4In_6O_{13}$, 2 – $0,97Ba_4In_6O_{13} \cdot 0,03Ba_2In_2O_5$) в атмосферах с различной влажностью (б)

Т а б л и ц а

Общая электропроводность образцов при T = 450 °С

Состав	Метод получения	σ сух, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Ea сух, эВ	σ вл, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Ea вл, эВ
$Ba_4In_6O_{13}$	Твердофазный	$2,22 \cdot 10^{-5}$	0,56	$5,19 \cdot 10^{-5}$	0,35
$0,97Ba_4In_6O_{13} \cdot 0,03Ba_2In_2O_5$	Растворный	$2,72 \cdot 10^{-5}$	0,53	$1,02 \cdot 10^{-4}$	0,44

Таким образом, установлено, что введение гетерогенной добавки $Ba_2In_2O_5$ в сложный оксид $Ba_4In_6O_{13}$ обеспечивает возможность гидратации и приводит к повышению общей электропроводности во влажной атмосфере.

Список литературы

- Zhang G.B., Smyth D.M. Protonic conduction in $Ba_2In_2O_5$ // Solid State Ionics. 1995. (82). P. 153–160.
- Yoshiasa A., Takeno S., Iishi K. $Ba_2In_6O_{13}$: a compound with distorted square pyramidal InO_5 coordination polyhedra // Mineralogical Journal. 1992. №1 (16). P. 40–48.

УДК 535.37, 539.19, 541.14

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИПИРРОМЕТАНАТОВ D-ЭЛЕМЕНТОВ
И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ,
PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF DIPYRROMETENATES WITH D-ELEMENT
AND PROSPECTS OF THEIR APPLICATION**

**Прокопенко А.А.¹, Аксенова Ю.В.¹, Овчинников Д.С.¹, Кузнецова Р.Т.¹, Бумагина Н.А.²
Prokopenko A.A.¹, Aksenova Yu.V.¹, Ovchinnikov D.S.¹, Kuznetsova R.T.¹, Bumagina N.A.²**

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

e-mail: alexpr898@gmail.com

The dipyrromethenes dyes possess optimal spectral characteristics. Well known dipyrromethene boron fluorinated complexes, also known as BODIPY, are effective fluorophores. These chromophores exhibit high fluorescence quantum yield, good photostability and solubility in many organic solvents. In comparison with BODIPYs, dipyrromethene chelates of d-block metals have an advantage of easier self-assembling under mild conditions and high sensitivity of their spectroscopy to the solvent, properties that favor their practical application. Dipyrromethene derivatives have wide applications as active laser media, optical labels in biochemistry and medicine, sensitizers for solar cells, fluorescent sensors, molecular photonic wires, and electron-transfer reagents.

To successfully create a specific optical device requires knowledge of the relationship of physico-chemical properties with the structure of molecules. Therefore, the purpose of this work was to investigate the spectral-luminescent and photochemical characteristics of new dipyrromethene complexes with Zn (II) and Cd (II) depending on the structure of complexes, solvent type, and phase state of their environment for subsequent analysis and elaboration of recommendations on the purposeful formation of these compounds for specific optical devices.

According to experimental data, the spectral characteristics of absorption and emission of the dipyrromethenes with d-elements are determined by the structure of the ligand. Their amount in the chelate affects the absorption coefficient. The replacement of the central atom boron(III) by zinc(II) or cadmium (II) not only causes a twofold increase in the number of coordinated chromophoric ligands, but also adds to nonplanarity of the chelates, resulting in a decrease in the fluorescence yield. The introduction of halogen atoms as substituents instead of alkyl groups into ligands increases the intersystem crossing and phosphorescence yields (the heavy atom effect). The phosphorescence intensity dependence on oxygen concentration was established. The obtained Stern-Volmer dependencies for phosphorescence quenching have a linear region and can be used for determining the concentration of oxygen into gas mixture.

Дипиррометеновые комплексы являются простейшими представителями хромофорных соединений с открытоцепной олигопиррольной структурой. Их устойчивые ковалентные комплексы с катионами p-, d-, f- элементов обладают интенсивными хромофорными свойствами в видимой области спектра. Фотоника дипиррометенатов d-металлов сравнима с таковой для борфторидных комплексов (BODIPY), наиболее перспективных аналогов семейства дипиррометенов [1]. Преимуществом комплексов d-металлов с дипиррометенами является легкая «самосборка» в «мягких» условиях на ионах комплексообразователей, а также высокая чувствительность спектрально-люминесцентных характеристик даже к незначительным изменениям структуры хромофора и свойств среды, что делает их весьма перспективными для создания различных оптических приборов. Комплексы дипиррометеновых производных с d-элементами могут быть использованы в качестве маркеров, флуоресцентных переключателей, хемосенсоров, ограничителей интенсивности жесткого лазерного излучения, фотосенсибилизаторов в ФДТ и интеркаляторов ДНК [2].

Для успешного создания конкретных оптических устройств необходимы знания о связи физико-химических свойств со структурой молекул. В данной работе приведены результаты исследования спектрально-люминесцентных и фотохимических характеристик ряда новых дипиррометеновых комплексов с Zn(II) и Cd(II) (рис. 1) в основном и возбужденных электронных состояниях в зависимости от структуры, межмолекулярных взаимодействий в сольватной оболочке и интенсивности возбуждающего излучения. Данные соединения синтезированы в ИХР РАН с соблюдением всех методов контроля чистоты соединений [3]. В качестве растворителей выбраны этанол и циклогексан марки ХЧ.

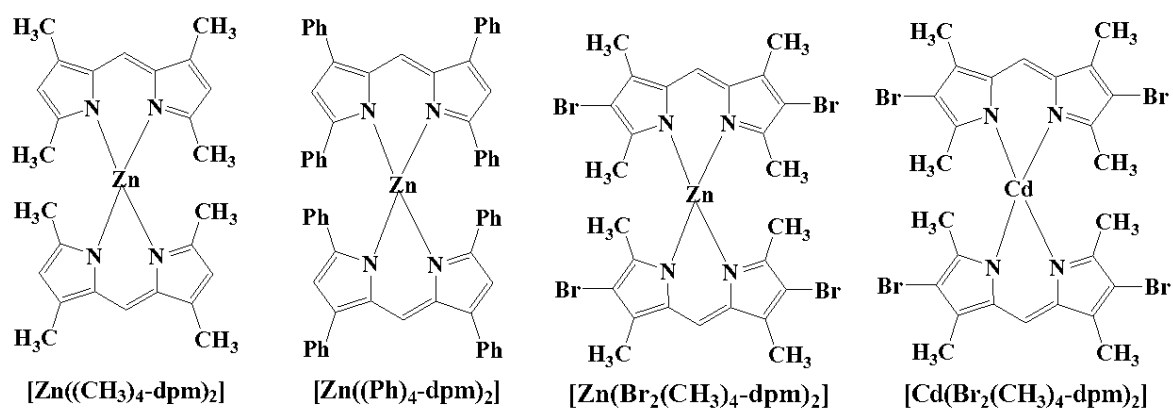


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения исследуемых соединений

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре CM2203 (Solar). Спектры люминесценции при комнатной температуре и температуре жидкого азота (77K) измерялись на спектрометре Cary Eclipse (Varian) с криостатом Optistat DN (Oxford Instruments). Квантовые выходы излучения определялись относительным методом по стандартной методике с погрешностью 10 %.

Согласно экспериментальным данным, дипиррометенаты d-элементов характеризуются высокоинтенсивными максимумами поглощения в области 485–530 нм, отвечающими электронному переходу S_0 - S_1 , и излучения (S_1 - S_0) в области 490–605 нм. Изученные комплексы отличаются от хорошо известных BF_2 -комплексов более высокой экстинкцией, благодаря удвоению лиганда в структуре соединения. Для исследованных комплексов отмечено существенное уменьшение эффективности флуоресценции по сравнению с соответствующими (имеющими одинаковые лиганды) BODIPY-комплексами. Изменение фотоники связано с увеличением интеркомбинационной конверсии в комплексах ионов переходных металлов с органическими лигандами.

Галогенирование лигандов дипиррометенатов d-элементов незначительно смещает спектры поглощения и люминесценции в коротковолновую область относительно соответствующих BODIPY. Для бромзамещенных комплексов выявлено наличие фосфоресценции с высокой константой тушения триплетов кислородом. Такие свойства обеспечиваются как эффектом «тяжелого атома», так и неплоской структурой дипиррометеновых d-комплексов. Наличие долгоживущего излучения позволило провести исследование сенсорных свойств для определения концентрации кислорода в газовой смеси при комнатной температуре. Полученные результаты показали хорошую чувствительность и быстрый отклик таких сред на присутствие аналита (кислорода). Также следует отметить низкую себестоимость данных соединений, ввиду отсутствия дорогих компонентов, что является преимуществом перед существующими на сегодняшний день сенсорными системами на основе металлов платиновой группы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00284), а также в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 4.6027.2017/8.9.

Список литературы

1. Loudget A., Burgess K. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties // Chemical Reviews. 2007. Vol. 107. P. 4891–4932.
3. Baudron S.A. Luminescent dipyrin based metal complexes // Dalton Transactions. 2013. №42. P.7498–7509.
4. Нуранеева Е.Н., Антина Е.В., Гусева Г.Б., Березин М.Б., Вьюгин А.И. Влияние структурных факторов и свойств среды на фотостабильность галогензамещенных дипиррометенатов бора(III), цинка(II) и кадмия(II) // Журнал общей химии. 2018. Т. 88. Вып. 6. С.992–999.

УДК 544.43

**О НАПРАВЛЕННОСТИ ПЕРВИЧНОЙ АТАКИ ПЕРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ
СН-СВЯЗЕЙ 2-БУТАНОЛА**
**ORIENTATION OF PRIMARY ATTACK OF CN-BONDS OF 2-BUTANOL
BY PEROXYL RADICALS**

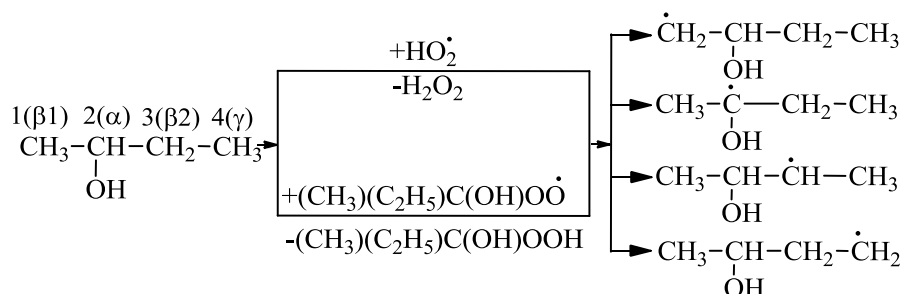
Пучков С.В., Непомнящих Ю.В.
Puchkov S.V., Nepomnyashchikh Yu.V.

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
Кемерово, Россия
e-mail: psv.toos@kuzstu.ru

For primary interaction hydroperoxyl and 2-hydroxy-2-butylperoxyl radicals with 2-butanol CN-bonds the most probable pathways were determined with density-functional theory (B3LYP hybrid functional and the 6-311+G(d,p) basis set)

Перспективное направление использования 2-бутанола – моторное топливо, получаемое из возобновляемого сырья [1, 2]. Требования по экологической безопасности, в частности по содержанию продуктов неполного окисления в выхлопных газах, предъявляемые к моторным топливам предполагают изучение химизма, механизма и состава продуктов превращения 2-бутанола в процессе окисления. Состав продуктов окисления определяется направленностью первичной атаки пероксильными радикалами СН-связей субстрата [3].

В процессе окисления 2-бутанола первичная атака СН-связей спирта ведущими окислительную цепь пероксильными радикалами двух типов гидропероксильного (НОО•) и 2-гидрокси-2-бутилпероксильного ((СН₃)(С₂Н₅)С(ОН)ОО•) может быть представлена схемой [4]:



Методом теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP (6-311++G (d, p)) рассчитаны величины общих индексов электрофильности [5], потенциалов ионизации и энергий монозаполненных молекулярных орбиталей радикалов НОО• и (СН₃)(С₂Н₅)С(ОН)ОО•. Рассчитаны дескрипторы реакционной способности (функции Фукуи) атомов водорода СН-связей 2-бутанола. Локализованы с определением геометрических параметров переходные состояния элементарных реакций (схема) радикалов НОО• и (СН₃)(С₂Н₅)С(ОН)ОО• с 2-бутанолом. Рассчитаны энтальпии и энергии активации этих элементарных реакций. Проведен расчет локальных индексов электрофильности углеродцентрированных радикалов образующихся по реакциям радикального отрыва (схема).

Показано, что при почти одинаковой селективности электрофильных радикалов НОО• и (СН₃)(С₂Н₅)С(ОН)ОО• гидропероксильный радикал проявляет большую реакционную способность в реакциях радикального отрыва. Направленность первичной атаки радикалами НОО• и (СН₃)(С₂Н₅)С(ОН)ОО• СН-связей 2-бутанола определяется согласованным

действием нескольких факторов: соотношением электронодонорной и электроноакцепторной способностей атомов водорода СН-связей спирта, длиной разрывающейся СН-связи в структуре переходного состояния при ее атаке пероксильным радикалом, величиной образующегося нуклеофильного углеродцентрированного радикала, энергией разрыва СН-связи. На основе полученных значений энергий активации проведен расчет относительного вклада каждой элементарной реакции, показана удовлетворительная сходимость с экспериментальными данными.

Т а б л и ц а

Отношение Функций Фукуи для электрофильной и нуклеофильной атак ($\overline{f^-}/\overline{f^+}$), энергии разрыва СН-связей (BDE) 2-бутанола, локальные индексы электрофильности образующихся углеродцентрированных радикалов (ω_{rc}), длины разрываемых СН-связей в переходном состоянии (l), энергии активации (E) и энтальпии (ΔH) реакций радикалов $\text{HO}\cdot$ и $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{OO}\cdot$ с СН-связями 2-бутанола (DFT/B3LYP 6311++(d,p))

Параметр	Положение (тип СН-связи)				
	1 ($\beta 1$)	2 (α)	3 ($\beta 2$)	4 (γ)	
Реакционная способность СН-связей 2-бутанола относительно СН-связи в положении 3 при 60 °С [4]	0,27	285,7	1	0,67	
BDE [4], кДж·моль ⁻¹	429,1	386,7	419,6	426,3	
$\overline{f^-}/\overline{f^+}$	0,433	1,237	0,906	0,605	
ω_{rc} , эВ	0,874	0,166	0,463	0,590	
l , Å	$\text{HO}\cdot$	1,395	1,311	1,369	1,383
	$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{OO}\cdot$	1,403	1,318	1,376	1,402
E, кДж·моль ⁻¹	$\text{HO}\cdot$	77,1	37,8	65,6	73,7
	$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{OO}\cdot$	101,3	41,1	90,4	97,7
ΔH , кДж·моль ⁻¹	$\text{HO}\cdot$	70,1	31,9	57,8	68,4
	$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\text{OO}\cdot$	82,2	44,1	69,9	80,5

Показано, что при умеренных температурах окисление 2-бутанола происходит преимущественно по положению (2). При увеличении температуры относительный вклад элементарной реакции пероксильных радикалов с СН-связью 2-бутанола в положении (2) снижается, а в положениях 1, 3 и 4 увеличивается.

Список литературы

1. Sarathy S.M., Farooq A., Kalghatgi G.T. Recent progress in gasoline surrogate fuels. // Progress in Energy and Combustion Science 2017. Vol.65. P.67–108.
2. Ghiaci P., Lameiras F., Norbeck J. et al. Production of 2-butanol through meso-2,3-butanediol consumption in lactic acid bacteria // FEMS Microbiology Letters. 2014. №1 (360). P.70–75.
3. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин Б.Г. Деструкция углеродной цепи в процессе жидкофазного окисления насыщенных соединений // Успехи химии. 1994. №9 (63). С.793–809.
4. Пучков С.В., Непомнящих Ю.В. Реакционная способность СН-связей 2-бутанола в процессе жидкофазного окисления // Журнал физической химии. 2017. № 12 (91). С.2050–2056.
5. Пучков С.В., Непомнящих Ю.В. Индексы электрофильности пероксильных радикалов // Химическая физика. 2018. № 9 (37). С.21–24.

УДК 66.087.7

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ
ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ СОВМЕСТНОГО ХИМИЧЕСКОГО И
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ**
**INVESTIGATION OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF NICKEL
COATINGS OBTAINED WITH CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL NICKELING
CO-DEPOSITION**

Рогова И. А.

Rogova I. A.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
e-mail: inna.aleksenko92@mail.ru

In the paper, the method for intensifying of chemical nickel plating process by combining chemical and electrochemical nickel deposition processes considered. Physical and chemical properties of the coatings obtained with the method are investigated.

Химические никель-фосфорные покрытия широко используются для защиты деталей машин и механизмов, так как обладают рядом ценных свойств: однородность, равномерность, твердость, износостойчивость [1]. При этом следует отметить, что сам процесс химического никелирования занимает длительное время, что, несомненно, является его недостатком. Описанный в [2] способ совместного нанесения химического и электрохимического никеля из раствора электролита химического никелирования позволяет получать покрытия за меньшее время. Однако, наложение электрохимического процесса на химический должно влиять на свойства получаемых покрытий. Следовательно, целью данного исследования было изучение физико-химических свойств никель-фосфорных покрытий, полученных при совместном химическом и электрохимическом никелировании.

Совместное нанесение химического и электрохимического никеля проводили в растворе химического никелирования с использованием трехэлектродной системы. Рабочим электродом являлась алюминиевая пластина, покрываемая в процессе никелем. Химическое никелирование алюминия происходит при стационарном потенциале равном – 0,48 В. Смещением потенциала подложки в катодную область, можно увеличить скорость осаждения никеля. При этом из раствора под действием тока помимо химического никеля будет осажаться электрохимический. Покрытия осаждали при смещениях стационарного потенциала алюминиевой пластины от – 0,01 до – 0,10 В. В качестве контрольного образца использовали покрытие, полученное химическим осаждением. Характеристики полученных покрытий представлены в таблице.

Т а б л и ц а

Зависимость физико-химических характеристик никель-фосфорного покрытия от катодного смещения стационарного потенциала

Смещение стационарного потенциала поверхности, В	Средняя скорость осаждения, мкм/ч	Количество фосфора, мас. %	Шероховатость Ra, мкм	Твердость, МПа	Усилие отрыва, Н
0	10	4,60	0,493	410	1,61
– 0,01	14	4,05	0,851	587	1,09
– 0,05	18	3,68	0,665	1170	3,15
– 0,10	22	1,78	0,373	1674	2,54

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что при смещении стационарного потенциала алюминиевой пластины в катодную область увеличивается

средняя скорость осаждения никеля. Следовательно, сокращается время, за которое можно получить покрытия большей толщины, чем при стандартном химическом никелировании. При этом стоит отметить, что покрытия, полученные совместным нанесением никеля, отличаются от химически осажденных также по физико-химическим характеристикам. С увеличением смещения стационарного потенциала увеличивается твердость покрытий, а также адгезионные характеристики, но снижается содержание фосфора в покрытии и изменяется шероховатость.

На рис. 1, а представлена типичная микрофотография структуры поверхности никелевого покрытия, полученного химическим способом: поверхность однородная, среднеповерхностный размер кристаллитов составляет 2 мкм. Ранее было установлено, что со смещением стационарного потенциала поверхности скорость осаждения никеля возрастает, а также изменяется и структура покрытия. Наиболее близким по структуре к химическому покрытию является образец, полученный при катодном смещении на $-0,05$ В (рис. 1, б). При этом данный образец значительно превосходит контрольный по твердости и адгезионной стойкости, имеет близкое значение шероховатости. Однако содержание фосфора в покрытии несколько ниже, что обуславливается увеличением доли электрохимического никеля.

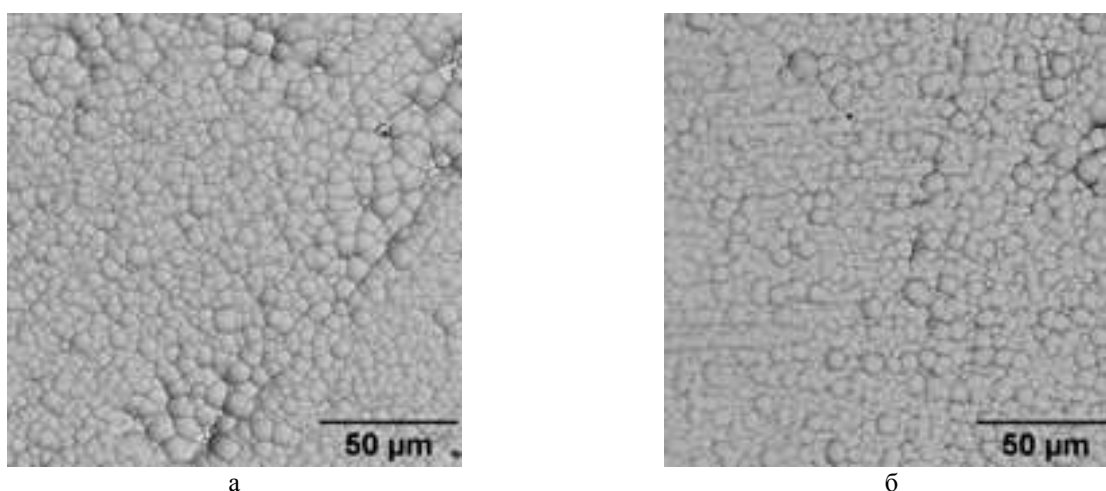


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образцов, полученных покрытий: а – никель осажден химически; б – покрытие получено при смещение потенциала поверхности подложки на $-0,05$ В

Применение совместного химического и электрохимического никелирования позволяет значительно сократить время нанесения покрытия. Кроме того, физико-химические характеристики у таких покрытий выше, чем у химически осажденных. Следовательно, при отсутствии требований к содержанию фосфора в покрытии, метод совместного осаждения значительно превосходит обычное химическое никелирование.

Список литературы

1. Volkova I.R., Chiganova G.A., Kiseleva S.A. The Structure and Main Characteristics of Diamond-Bearing Ni-P Coatings // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. Т. 54. №. 1. С. 95–98.
2. Рогова И.А., Ильин А.П., Налесник О.И. Влияние смещения стационарного потенциала алюминиевой поверхности на микрорельеф и свойства никель-фосфорных покрытий // Лучшая научно-исследовательская работа 2018. Сборник статей XVII Международного научно-исследовательского конкурса. 2018. С. 26–30.

УДК 546.82

DEVELOPMENT OF PHOTOCATALYTIC TITANIA BASED NANOCOMPOSITES FOR WASTEWATER TREATMENT

**Ruzimuradov O.N.¹, Hojamberdiev M.¹, Mamatkulov Sh.I.¹,
Musaev Kh.B.¹, Aleksander Gurlo²**

¹Turin Polytechnic University in Tashkent, Tashkent, Uzbekistan

²TU Berlin, Fachgebiet Keramische Werkstoffe, Berlin, Germany

e-mail: o.ruzimuradov@polito.uz

Представляемая работа включает в себя междисциплинарный подход, начиная от полимерной науки и экохимии до фотохимической инженерии, и имеет своей целью предложить эффективный фотокаталитический полимер-неорганический наноккомпозит для устойчивой технологии очистки воды. Предлагаемые наноккомпозитные системы изготовлены с использованием одностадийного золь-гель синтеза из многокомпонентных предшественников, состоящих из органической фазы (синтетические и / или природные полимеры), из неорганической фазы и структурно-направляющих агентов, необходимых для морфологического контроля.

Development and improvement of the water supply in urban and rural areas in the former Soviet republics of Central Asia, in particular in Uzbekistan, is a crucial component of the general strategy of economic and social development in those countries. Uzbekistan faces major problems in water supply and sanitation coverage. High rates of some infectious diseases, particularly among children, likely reflect low incomes, and poor access to water and sanitation facilities. There are usually a number of pollutants in water that need to be dealt with and consequently there are various steps that need to be taken to accomplish that purpose. Public treatment facilities use various steps to disinfect the water and we may end up using more than one water purifier depending on the source of our water. We need a new kind of water treatment that can help people to disinfect their own water supply easily so that their water becomes safe to drink. An ideal method uses easily available energy such as sunlight and does not require expensive equipment.

The research group in Uzbekistan has highly-qualified specialists in the field of porous ceramic materials, structural and physico-chemical methods of analysis. They have a high degree of competency in advanced methods for the fabrication of silica and titania-based adsorbent/catalysts and the investigation of their textural and sorption properties. We obtained hierarchically macroporous ceramic materials, which was exhibited good photocatalytic performances. In order to extend their photocatalytic applications from ultraviolet (UV) to visible-light range, titania and its based perovskite type oxynitrides were also obtained. We intended to explore recent developments, for example, in the field of advanced porous titania (TiO₂) and its based nanocomposites to generate a novel, complementary series of nanoscaled materials for the environment (photocatalysts for the wastewater treatment, etc.) and energy storage technology (anode materials for Li-ion batteries, etc).

In the last few years, we reported a facile way for the formation of hierarchically porous nanocrystalline SrTiO₃ perovskites by impregnation of alkaline earth metal ions (Sr²⁺) into the original hierarchically porous TiO₂, followed by calcination [1]. We demonstrate the facile preparation method of nitrogen-doped titania monolithic materials with well-defined macroporous structure and bicrystalline framework by a simple two-step process: (i) preparation of hierarchically porous TiO₂ monolith using sol-gel process of titanium alkoxide in a mild condition utilizing a chelating agent and mineral salt, and (ii) annealing of porous TiO₂ monolith under a modest flow of ammonia gas at different temperatures. The results obtained from our research activities demonstrated that the doping of TiO₂ with nitrogen (N-doped TiO₂) leads to an enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. An optimized formulation of N-doped TiO₂ was shown to be very effective in the removal of organic dyes, such as methylene blue and methyl orange [2]. The photocatalytic activity of the samples was evaluated by the photodegradation of

Rhodamine B under visible light. The N-doped TiO₂ porous monolith showed higher photocatalytic activity under visible light compared to pure TiO₂ porous monolith and P25-TiO₂. Nearly 50% of Rhodamine B in aqueous solution was efficiently degraded by N-doped TiO₂ porous monolith under visible light within 120 min.

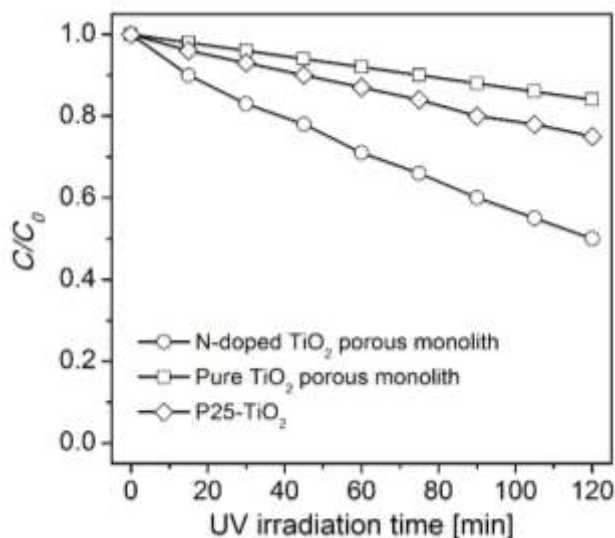


Fig. The photodegradation of Rhodamine B in aqueous solution with pure and N-doped TiO₂ porous monoliths and P25-TiO₂ under visible light.

Furthermore, by changing the preparation process we could obtain a dual-phase macroporous TiO₂-SrTiO₃ heterostructure via an impregnation process followed by appropriate calcination and photodegradation of RhB under visible light [3]. It was found that the degraded amount of RhB after the desired period was smaller than that of the original concentration which is negligible when compared to the original concentration of RhB. To resolve this problem, we have considered the effect of nitrogen doping on the photocatalytic performance of macroporous TiO₂-SrTiO₃ heterostructured photocatalyst under visible light. The N-doped TiO₂-SrTiO₃ heterostructure mainly consists of anatase TiO₂ and perovskite-type SrTiO₃ and was composed of fine nanocrystals with the size of 8–10 nm and possesses a narrow macropore size distribution with a mean size of ~1.3 μm. A red shift of the absorption edge to 450 nm was found after N-doping, resulting in the decrease of the optical band gap energy to 2,76 eV. The photocatalytic activity of the N-doped TiO₂-SrTiO₃ heterostructure showed that the model organic dye Rhodamine B in aqueous solution was efficiently degraded under visible light within 120 min [4].

This work was partially supported by Projects № BF 7-012 and PZ-20170926279

References

1. Ruzimuradov O, Hasegawa G, Kanamori K, Nakanishi K. Preparation of hierarchically porous nanocrystalline CaTiO₃, SrTiO₃ and BaTiO₃ monoliths. *J Am Ceram Soc.* 2011. №94. P.3335–3339.
2. Ruzimuradov O., Nurmanov S., Hojamberdiev M., Gurlo A., Broetz J., Nakanishi K., Riedel R. Fabrication of nitrogen-doped TiO₂ monolith with well-defined macroporous and bicrystalline framework and its photocatalytic performance under visible light // *Journal of the European Ceramic Society.* 2014. №34. P. 809–816.
3. Ruzimuradov O., Nurmanov S., Hojamberdiev M., Gurlo A., Broetz J., Nakanishi K., Riedel R. Preparation and characterization of macroporous TiO₂-SrTiO₃ heterostructured monolithic photocatalyst // *Materials Letters.* 2014. №116. P.353–355.
4. Ruzimuradov O., Sharipov K., Yarbekov A., Saidov K., Hojamberdiev M., Prasad R.M., Cherkashinin G., Riedel R. A facile preparation of dual-phase nitrogen-doped TiO₂-SrTiO₃ macroporous monolithic photocatalyst for organic dye photodegradation under visible light // *Journal of the European Ceramic Society.* 2015. № 35. P. 1815 TiO₂-SrTiO₃ 1821.

УДК 546.06: 546.72/73: 544.478.1

СЛОИСТЫЕ ДВОЙНЫЕ ГИДРОКСИДЫ МАГНИЯ, КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА СО СТРУКТУРОЙ ГИДРОТАЛЬКИТА – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША
LAYERED DOUBLE HYDROXIDES OF MAGNESIUM, COBALT AND IRON WITH A HYDROTALCITE STRUCTURE AS PROSPECTIVE PRECURSORS OF FISCHER-TROPSCH CATALYSTS

**Рыльцова И.Г.¹, Лебедева О.Е.¹, Roessner F.², Einemann M.²
 Ryltsova I.G.¹, Lebedeva O.E.¹, Roessner F.², Einemann M.²**

¹Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

²Carl von Ossietzky University, Oldenburg, Germany
 e-mail: ryltsova@bsu.edu.ru

The activity of multimetallic layered double hydroxides (LDHs) of magnesium, iron and cobalt reduced by hydrogen flow at 350 °C was studied in Fisher-Tropsch synthesis. It was shown that thermally treated Mg-Fe-Co-LDH are suitable catalysts for synthesis of hydrocarbons from "synthesis gas".

Интерес к синтезу Фишера – Тропша (ФТ) обусловлен тем, что он является альтернативным маршрутом для превращения синтез-газа (смеси CO и H₂) в ряд углеводородов, что может найти применение в производстве жидкого топлива и органических веществ для химической промышленности [1]. На сегодняшний день наиболее распространёнными в процессе Фишера-Тропша являются катализаторы на основе кобальта и железа. Согласно литературным данным слоистые двойные гидроксиды (СДГ) со структурой гидроталькита могут являться перспективными прекурсорами и носителями катализаторов ФТ [2-3]. Интерес к данному классу соединений обусловлен рядом уникальных свойств. В частности, катионный и анионный состав СДГ может варьироваться в широких пределах, а термическая обработка приводит к трансформации СДГ в смесь оксидов с большим значением площади удельной поверхности, однородным распределением катионов металлов и хорошей термической стабильностью [4], что обычно требуется для гетерогенных катализаторов.

Целью данной работы являлось изучение возможности использования слоистых двойных гидроксидов (СДГ) ряда гидроталькита в качестве прекурсоров катализаторов ФТ. Методом соосаждения синтезированы Mg₆Fe_{2-x}Co_x-СДГ, где x и (2-x) – доля замещённых данным видом атомов позиций трехзарядного металла в структуре гидроталькита по результатам энергодисперсионного анализа (табл.).

Т а б л и ц а

Элементный состав образцов Mg₆Fe_{2-x}Co_x-СДГ

Сокращённое обозначение	Содержание катионов металлов, ат. доли			$\frac{M^{2+}}{M^{3+}}$
	Mg	Fe	Co	
Mg ₆ Fe _{1,8} Co _{0,2}	0,699	0,267	0,034	2,32
Mg ₆ Fe _{1,2} Co _{0,8}	0,699	0,182	0,119	2,32
Mg ₆ Fe _{0,8} Co _{1,2}	0,708	0,119	0,172	2,43

Каталитический эксперимент проводили в проточной установке в реакторе из нержавеющей стали с неподвижным слоем и нисходящим потоком газов. Каталитический слой готовили разбавлением СДГ (300 мг) кварцевым песком (200 мг), чтобы избежать температурных градиентов в реакции. Полученную смесь подвергали активации при температуре 350 °C в токе водорода (20 мл/мин) в течении 12 часов. Превращение синтез-

газа осуществляли при температуре 300 °С, давлении ~ 3,4 бар и следующих потоках газов: H₂ – 16 мл/мин, СО – 16 мл/мин, N₂ – 8 мл/мин, C₆H₁₂/Ar – 1 мл/мин (внутренний стандарт). Хроматографический анализ реагентов и продуктов реакции в газовой фазе осуществлялся в ходе реакции. Характеристики активности катализаторов представлены на рис. 1-2. Следует отметить, что каталитическая активность растет с увеличением времени эксплуатации, катализатор выходит на рабочий режим в течение 100–150 минут. Основным продуктом для всех катализаторов является метан (44–60 %). Фракция C2-C4 составляет 29–37 % среди всех продуктов, >C5 составляет 7–18 %. Максимальная селективность по отношению к углеводородам фракции C2-C4 и >C5 наблюдается для образца Mg₆Fe_{1,2}Co_{0,8}-СДГ. Известно, что выход и состав продуктов синтеза определяется не только свойствами катализатора, но и технологическими параметрами процесса, такими как температура, давление, состав и объемная скорость газа [1, 5]. В нашем случае синтез осуществлялся при достаточно высокой температуре (при 300 °С), что может обуславливать относительно высокое содержание метана и фракции C2-C4.

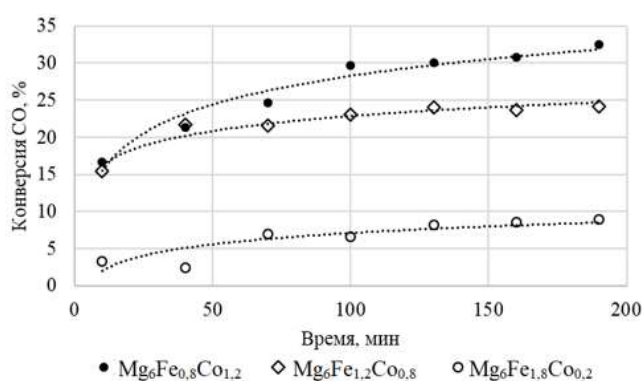


Рис. 1. Конверсия СО как функция времени в потоке для катализаторов, полученных восстановлением Mg₆Fe_{2-x}Co_x-СДГ

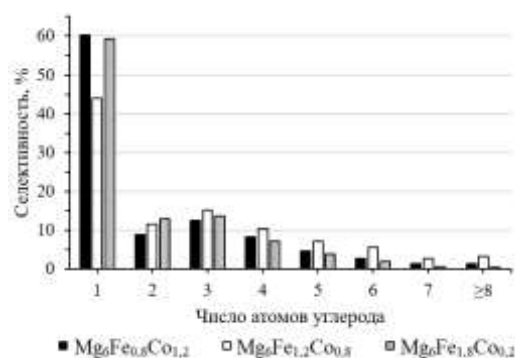


Рис. 2. Селективность по углеводородам катализаторов, полученных восстановлением Mg₆Fe_{2-x}Co_x-СДГ (приведены данные полученные через 190 минут эксплуатации катализатора)

Таким образом, продемонстрировано, что Mg₆Fe_{2-x}Co_x-СДГ могут выступать в качестве прекурсоров катализаторов синтеза Фишера-Тропша. Конверсия СО на полученных катализаторах существенно зависит от катионного состава СДГ-прекурсора и может превышать 30 % при указанных в данной работе условиях проведения каталитического эксперимента.

Работа выполнена в рамках совместной программы Германской службы академических обменов и Министерство науки и высшего образования Российской Федерации «Михаил Ломоносов» (гос. задание № 4.12721.2018/12.2).

Список литературы

1. Dry M.E. Fischer–Tropsch reactions and the environment// Applied Catalysis A: General. 1999. Vol. 189. P. 185–190.
2. Krylova M.V., Kulikov A.B., Knyazeva M.I., Krylova A.Yu. Cobalt-containing catalysts made from layered double hydroxides for synthesis of hydrocarbons from carbon monoxide and hydrogen // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2008. Vol. 44. №. 5. P. 339–343.
3. Forgianny A., Fierro J.L.G., Mondrago F., Moreno A. Effect of Mg/Al Ratio on Catalytic Behavior of Fischer–Tropsch Cobalt-Based Catalysts Obtained from Hydrotalcites Precursors // Top Catal. 2016. V. 59. P. 230 – 240.
4. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications // Catalysis Today. 1991. Vol. 11. Is. 2. P. 173–301.
5. Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Земляков Н.Д., Бакун В.Г., Савостьянов А.П. Разработка оптимальных технологических параметров селективного синтеза жидких и твердых углеводородов в реакторах трубчатого типа // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2011. Т. 13. №4. С. 1183–118.

УДК 544.653.1

СИНТЕЗ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУРНЫХ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ В МИКРОПЛАЗМЕННОМ РЕЖИМЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

SYNTHESIS OF NON-METALLIC INORGANIC NANOSTRUCTURED RADIO-ABSORBING MATERIALS IN MICROPLASMA MODE AND STUDY OF THEIR PROPERTIES

Рябиков А.Е., Баранова Т.А., Чубенко А.К., Долгова Ю.Н., Мамаев А.И.

Ryabikov A.E., Baranova T.A., Chubenko A.K., Dolgova U.N., Mamaev A.I.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

E-mail: aer000093@mail.ru

Nonmetallic inorganic coatings on aluminum and titanium alloys were produced by using microplasma oxidation method. The electrolytes for microplasma oxidation method were modified by ions of transition metals (Fe, Co, Ni, Mn) to provide radio-absorbing properties in infrared area. X-ray diffraction data confirm the presence of nanoscale metallic phases, as well as ferrites. The measured reflection coefficient in the wavelength range from 1,5–22,5 mkm is not more than 60 %.

Вопрос взаимодействия окружающего мира с электромагнитным излучением на сегодняшний день имеет чрезвычайное значение. Изучение таких взаимодействий находит множество практических применений в различных сферах. От характера распространения волн в материале зависят такие характеристики, как способность отражать выбранный диапазон излучения (программы радиолокационной незаметности военной техники, защита поверхности деталей спутников и космических аппаратов), способность поглощать его (защита биологических объектов от электромагнитного воздействия, помехозащищенность радиоэлектронной аппаратуры). Для решения этих и других возникающих проблем ведется активная разработка радиопоглощающих материалов (РПМ). Эти материалы за счет таких характеристик, как удельная проводимость, диэлектрическая и магнитная проницаемость среды, а также геометрия поверхности, способны обеспечивать необходимый уровень характеристик (коэффициенты отражения, поглощения) в требуемом диапазоне длин волн [1].

Последние исследования показали, что формирование РПМ возможно методом микроплазменного оксидирования (МПО) [2, 3]. Данный метод активно используется с конца 70-ых годов XX-го века для обработки изделий из металлов и сплавов вентильной группы (Mg, Al, Ti, Zr и т.д.). Особенностью данного метода является локализация высоких энергетических потоков на обрабатываемой детали (аноде), вследствие чего происходит формирование неметаллического слоя за счет металла основы и компонентов электролита.

Эффективность в способности поглощать излучение достигается благодаря особенностям структуры и фазового состава получаемого материала. Ранее авторами [3] было показано, что покрытия, полученные с использованием электролитов, содержащих $K_3[Fe(CN)_6]$, содержат фазы металлического железа, а также феррита Fe_3O_4 , которые являются магнитоактивными материалами. Наличие таких фаз в покрытии, а также нахождение их в виде наноразмерных сферических образований обуславливает наличие потерь при прохождении электромагнитного излучения через материал (что отражается в низких значениях коэффициента отражения). Также наличие потерь способствует градиентность покрытия по толщине (равномерное изменение элементного состава по толщине) и наличие пор [3].

Помимо железа известно множество других магнитоактивных материалов, которые используются для поглощения различных диапазонов длин волн [4]. Для исследований в данной работе выбраны кобальт, никель и марганец. Выбор этих материалов объясняется их легкодоступностью, близостью их свойств в растворах, а также высокими показателями

магнитных свойств, как у самих элементов, так и у ферритов-шпинелей.

В результате работы разработаны электролиты, содержащие магнитоактивные компоненты в виде комплексных анионов. Для железа основным компонентом выбран гексацианоферрат (III) калия, для введения марганца – перманганат калия, для кобальта и никеля – ацетаты данных металлов с добавлением трилона Б в качестве комплексообразователя. Используя метод сканирующей электронной микроскопии, обнаружено, что в результате микроплазменной обработки на поверхности металла осуществляется синтез пористого неорганического неметаллического покрытия, имеющего в своем составе вводимые в электролит ионы переходных металлов – Fe, Co, Mn, Ni. Исследование процесса формирования покрытия осуществляли при регистрации вольтамперных зависимостей, полученных на информационно-измерительном комплексе с компьютерной системой измерения.

На рис. приведены спектры диффузного отражения образцов, полученных в ходе процесса микроплазменной обработки сплава алюминия. Как видно из приведенного спектра, из-за особенностей строения полученного покрытия (наличие пористости, встраивания магнитоактивных компонентов) величина коэффициента отражения в представленном диапазоне (1,5–22,5 мкм) составляет не более 60 %, что позволяет говорить о возможном протекании процессов поглощения и рассеивания внешнего излучения.

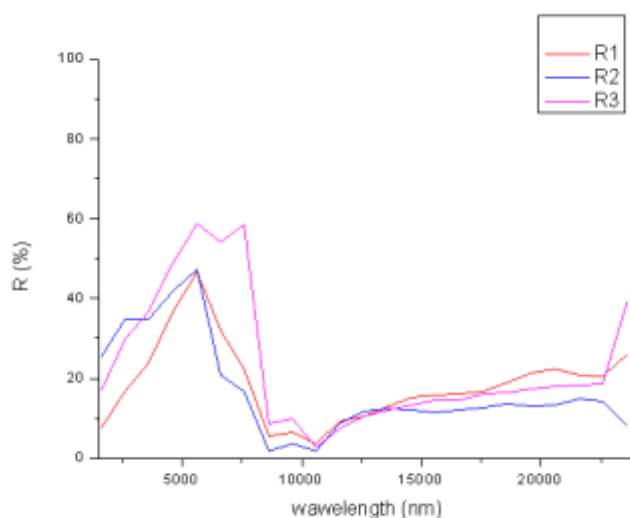


Рис. 1. Спектры диффузного отражения образцов сплава алюминия, содержащих ионы переходных металлов (R1 – железо и кобальт в боратно-фосфатном электролите, R2 – кобальт в боратно-фосфатном электролите, R3 – железо и кобальт в силикатно-фосфатном электролите)

Список литературы

1. Латыпова А.Ф., Калинин Ю.Е. Анализ перспективных радиопоглощающих материалов // Вестник Воронежского государственного технического ун-та. 2012. Т. 8. № 6. С. 70–76
2. Baranova T. A., Chubenko A. K., Ryabikov A. E., Mamaev A. I., Mamaeva V. A., Beletskaya E. Yu. Microarc synthesis of nanostructured radiation-absorbing coatings on aluminum and titanium surfaces // IOP Conference series: materials science and engineering. 2017. Vol. 286. 012037. DOI: 10.1088/1757-899X/286/1/012037
3. Патент 2637871 Российская Федерация, МПК C25D 11/02, Способ получения радиопоглощающего покрытия на вентильных металлах и их сплавах и покрытие, полученное данным способом / Мамаев А. И., Чубенко А. К., Суслиев В. И.; заявитель и патентообладатель Мамаев Анатолий Иванович (RU). № 2015141241; заявл. 28.09.2015, опубл. 07.12.2017, Бюлл. № 34. 15 с.
4. Кулешов Г.Е., Доценко О.А., Кочеткова О.А. Электромагнитные характеристики защитных покрытий на основе порошков гексаферритов, углеродных наноструктур и мультиферроиков // Ползуновский вестник. 2012. № 2/1, С 163–167.

УДК 546.668' 33' 34' 18'

**КАТИОНПРОВОДЯЩИЕ ФАЗЫ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{YbPO}_4$
CATION-CONDUCTING PHASES IN TERNARY SYSTEM $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{YbPO}_4$**

**Садыкова М.М.¹, Купенко В.И.¹, Спиридонов Ф.М.², Зими́на Г.В.¹, Фомичев В.В.¹
Sadykova M.M.¹, Kupenko V.I.¹, Spiridinov F.M.², Zimina G.V.¹, Fomichev V.V.¹**

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

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

e-mail: sadykova.mm@mail.ru

Phases $\text{YbPO}_4\text{-LiNa}_5(\text{PO}_4)_2$ and $\text{YbPO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$ of ternary component $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4\text{-YbPO}_4$ system which are formed in stable sections are investigated (950 °C, about 100–200 hours). The conductivity of some samples of sections which is $\sim 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$ is measured.

Известно, что материалы на основе сложных фосфатов обладают рядом ценных свойств – лазерными, люминесцентными, пьезоэлектрическими – в сочетании с высокой механической и термохимической устойчивостью. Ряд представителей этого класса соединений обладают высокой ионной проводимостью.

В настоящей работе представлены результаты исследования фаз, выделенных при изучении квазибинарных сечений $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-YbPO}_4$ и $\text{LiNa}_5(\text{PO}_4)_2\text{-YbPO}_4$ при температуре 950 °C трехкомпонентной системы $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4\text{-YbPO}_4$. Образующие тройную систему бинарные $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-YbPO}_4$ описаны в работах [1, 2]. Фазообразование в системе $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-YbPO}_4$ ранее не изучено.

Работа выполнена методом твердофазного синтеза с использованием рентгенофазового анализа (Рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000, Cu, K α). Расчет параметров кристаллической решетки выполнен с использованием программы Full Prof, индцирование рентгенограмм выделенных фаз осуществляли по программе RTP32. Ионную проводимость измеряли в интервале температур 20–300°C и частот 1 Hz – 1 mHz методом импедансной спектроскопии на установке Agilent 4284A с термоанализирующей системой Netzsch STA 449 Jupiter. Показано, что в системе $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-YbPO}_4$ при температуре 950 °C и времени отжига 200 часов фазообразование не наблюдается. В системе $\text{YbPO}_4\text{-LiNa}_5(\text{PO}_4)_2$ установлено образование четырех тройных фосфатов:

– $\text{LiNa}_5\text{Yb}_4(\text{PO}_4)_6$ – изоструктурен фосфату $\text{Na}_3\text{Lu}_2(\text{PO}_4)_2$;

– $\text{LiNa}_5\text{Yb}_3(\text{PO}_4)_5$ – изоструктурен фосфату $\text{Na}_6\text{Yb}_3(\text{PO}_4)_5$, фаза проиндцирована в ГЦК решетке с параметрами $a = 12.87(0.02)$, имеет область гомогенности – 65–76 мол. % YbPO_4

– $\text{LiNa}_5\text{Yb}(\text{PO}_4)_3$ изотруктурна фосфату $\text{Na}_6\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$, где Ln – Eu, Sm, Gd;

– $\text{Li}_x\text{Na}_{3-x}\text{Yb}_{x/3}(\text{PO}_4)_2$, $0 \leq x \leq 0.15$ – проиндцирована в орторомбической сингонии.

В разрезе $\text{Na}_6\text{Yb}_3(\text{PO}_4)_3\text{-Li}_3\text{PO}_4$ выявлено существование обширной однофазной области $\text{Li}_x\text{Na}_{6-x}\text{Yb}_{x/3}(\text{PO}_4)_5$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$), проиндцированной в ГЦК решетке, изоструктурной $\text{Na}_6\text{Yb}_3(\text{PO}_4)_5$. Рассчитанный параметр «а» образцов твердых растворов растет во всей области с увеличением содержания лития, что свидетельствует об образовании твердых растворов внедрения.

Измерена катионная проводимость твердых растворов на основе $\text{LiNa}_5(\text{PO}_4)_2$ достигающая величины $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при 300 °C, что имеет материаловедческое значение.

Список литературы

1. Zimina G. and et. al. Phase stability and ionic conductivity of solid solutions with NASICON structure // J. Am. Ceram. Soc. 2008. Vol. 91 №4 P.1377–1379.
2. Сливко Т.А., Смирнова И.Н., Спиридонов Ф.М., Зими́на Г.В., Чудинова Н.Н. Сложные фосфаты в системах $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-LnPO}_4$ // Журнал неорганической химии. 2002. Том 47. №2. С.202–206.

УДК 544.723 621.744

**ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТАГАНСКОГО БЕНТОНИТА ПО
ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ Mn (II) В ВОДНОЙ СРЕДЕ
STUDYING THE SORPTION PROPERTIES OF THE TAGANSK BENTONITE
RELATED TO Mn (II) CATIONS IN AQUATIC MEDIUM**

**Сайлаубай С.Е.¹, Кусаинова М.Ж.¹, Кайынбаева Р.А.², Агатаева А.А.², Ермекова К.Е.²,
Чернякова Р.М.², Джусипбеков У.Ж.²
Saylaubay S.E.¹, Kusainova M.Zh.¹, Kayinbaeva R.A.², Agatayeva A.A.², Ermekova K.E.²,
Chernyakova R.M.², Dzhusipbekov U.Zh.²**

¹Казахский Национальный исследовательский технический университет им. К.И.Сатпаева,
Алматы, Казахстан

²АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», Алматы, Казахстан
e-mail: sedep-96@mail.ru

The influence of a number of factors (τ , min; T , °C; C_{Mn} ; pH) on the sorption capacity of the Tagan bentonite with respect to the Mn (II) cations in the aquatic environment was studied. The laws of the sorption process of Mn (II) ions by natural bentonite are found. It was revealed that the temperature and the rate of the sorbent have the greatest influence on the sorption ability of bentonite. The optimal conditions for the process of sorption of Mn^{2+} cations were determined: 15 min of the process at 35 °C with a sorbent consumption of 1,5 g per 100 g of solution, under which the highest degree of sorption is achieved (99,2–99,7)%.

Очистка водных сред, в том числе сточных вод, от ионов тяжелых металлов в настоящее время является актуальной проблемой общегосударственного масштаба. В практике очистки различных сред широкое применение находят мембранные технологии, электрохимическая обработка, реагентные, биохимические, сорбционные методы очистки. Ионы цинка, марганца, хрома, меди, никеля, ртути эффективно извлекаются из воды методом ионного обмена. Из всех специальных методов очистки вод адсорбционные методы являются наиболее эффективными, простыми, менее дорогостоящими [1]. В процессах адсорбционной очистки растворов широко применяются природные и синтетические адсорбенты. Однако для удаления токсичных тяжелых металлов в качестве адсорбента целесообразно использовать распространенный, недорогой глинистый минерал – бентонитовые глины. Республика Казахстан располагает значительными природными запасами бентонитов, основным минералом которых является монтмориллонит [2], который определяет их сорбционные свойства [3,4]. Бентонитовые глины относятся к природным минеральным сорбентам, причем редко залегающие в пластах в чистом виде т.к. содержат сопутствующие минералы (бейделлит, гидрослюды, хлориты, каолит и др.) [2].

Для изучения сорбционных свойств бентонита Таганского месторождения выбран катион тяжелого металла – марганец (II), который присутствует в сточных водах. В качестве модельной системы использовали раствор с заданной концентрацией катионов Mn^{2+} , приготовленный из соли $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, а процесс проводили в условиях перемешивания.

Исследование влияния времени в интервале 5–60 мин на сорбционную способность бентонита проводили при постоянной температуре (25 °C), норме сорбента ($T:Ж = 0,5:100$) и $C_{Mn} = 200$ мг/л. Как видно из рисунка (а) сорбционная кривая имеет небольшой *min* в области 30 мин. Однако степень сорбции снижается всего на 2–3 % относительно первых 10–15 мин процесса. Согласно полученным данным близкую степень сорбции можно получить при 15 (71,2 %) и 60 мин (69 %) процесса. Однако более экономичным процесс будет при 15 мин.

На сорбцию катионов большее влияние оказывает температура (рис. б). Температуру варьировали от 25 до 80 °C, процесс проводили при вышеуказанных значения $T:Ж$ и C_{Mn} в течение 15 мин. Сорбционная кривая марганца характеризуется наличием *max* при 35 °C. Повышение температуры от 25 до 35 °C увеличивает степень сорбции катионов Mn^{2+} от 66 до 82 %. Дальнейшее увеличение температуры уменьшает сорбционную способность

бентонита с 82 до 77 %, что является, вероятно, следствием процесса десорбции ионов марганца (II) из сорбента в раствор. Возможно, это вызывается процессами, ведущими к равновесной концентрации катионов марганца в системе марганецсодержащий раствор-сорбент, поскольку после определённой температуры в результате насыщения данными катионами бентонитом осуществляется обратный процесс перехода марганца в раствор.

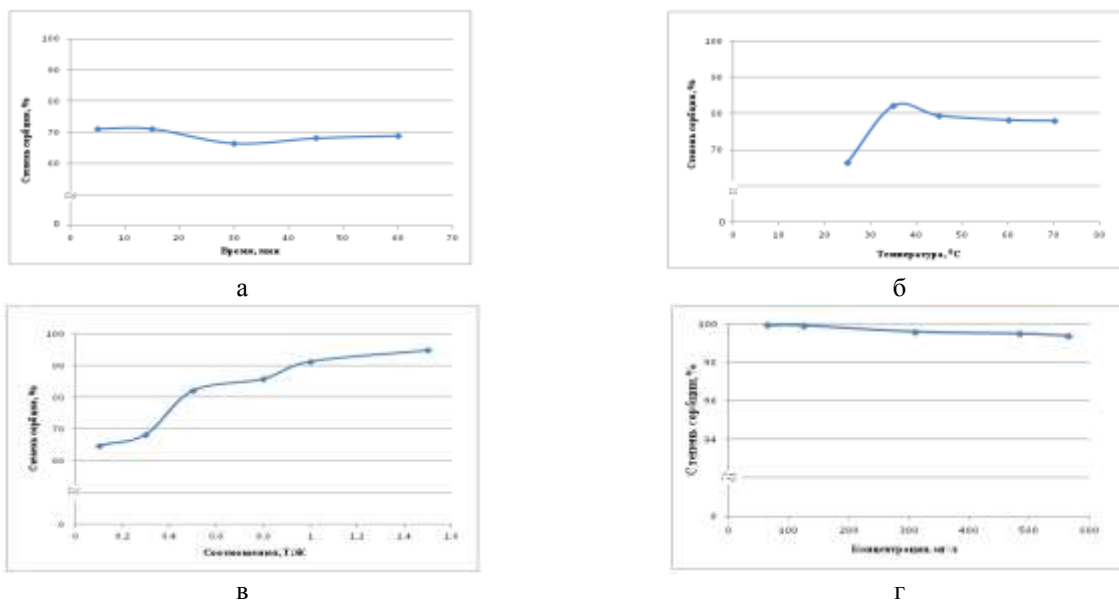


Рис. Влияние исследуемых факторов на сорбцию катионов Mn (II): а – время; б – температура; в – норма бентонита (Т:Ж); г – C_{Mn} (мг/л)

Влияние нормы бентонита (Т:Ж = 1:0,1–1,5, масс.ч.) на сорбцию катионов Mn^{2+} исследовали при 35 °С в растворе с $C_{Mn} = 200$ мг/л в течение 15 мин (рис. в). Установлено, что с повышением расхода сорбента остаточное содержание катионов Mn^{2+} в жидкой фазе системы уменьшается, соответственно степень их сорбции увеличивается. Высокая степень сорбции ионов Mn (II) достигается при соотношении Т:Ж равном 1:1,5 (94,9 %), что обусловлено большой массой сорбента.

Кривая сорбции ионов Mn (II) от их концентрации носит прямолинейный характер (рис. г). В интервале концентраций 50–100 мг/л Mn происходит полное поглощение сорбируемых катионов бентонитом. Свыше 100 мг/л Mn наблюдается небольшая тенденция к уменьшению степени сорбции марганца, но при этом сохраняется высокая степень очистки раствора (99,4 %).

Что же касается влияния pH среды, которую изменяли от 1 до 10, то сорбционная кривая носит также прямолинейный характер, а степень сорбции меняется незначительно с тенденцией к увеличению от 99,2 до 99,7 %.

Таким образом, из проведенных исследований следует, что бентонит Таганского месторождения в оптимальных условиях (τ – 15 мин; Т – 35 °С, Т:Ж=1:1,5) для всех исследуемых концентраций катионов марганца (II) (50–600 мг/л) проявляет высокие сорбционные свойства в кислых, щелочных и нейтральных растворах и может применяться для очистки различных сред от ионов Mn^{2+} .

Список литературы

1. *Bhattacharyya. K.G., Gupta S.S.* Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2008. Vol. 140. P. 114–131.
2. *Сапаргалиев Е. М., Кравченко М. М.* Особенности генезиса Таганского месторождения бентонитов в Зайсанской впадине // *Вестник РУДН. Серия: Инженерные исследования*. 2007. № 3. С. 40–46.

3. Куртукова Л.В., Сомин В.А., Комарова Л.Ф. Изменение свойств бентонитовых глин под действием различных факторов // Ползуновский вестник. Раздел Экология. 2013. № 1. С. 287–289.
4. Макарова А.В., Тюпина Е.А., Жаркова В.О., Ершова Я.Ю., Крупская В.В. Сорбция SR-90 и CS-137 на монокатионных формах бентонита Таганского месторождения // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т.31, № 10. С. 16–18.

УДК 547-313

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ *l*-ЛАКТИДА ПРИ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОМЕРОВ *l*-МОЛОЧНОЙ
КИСЛОТЫ**
**KINETIC FEATURES OF *l*-LACTIDE PRODUCTION BY CATALYTIC
DEPOLIMERIZATION OF OLIGOMERS OF *l*-LACTIC ACID**

Салей Д.С., Ботвин В.В.
Saley D.S., Botvin V.V.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: saleydasha@gmail.com

Research is devoted to study of racemization of *l*-lactic acid oligomers and kinetics of their depolymerization into *l*-lactide in the presence of catalyst of different nature. It was shown that basic active sites of the catalyst effect on chirality of oligomers and lead to formation of *meso*-lactide.

Полилактид (ПЛ) является одним из наиболее перспективных полимеров, используемых не только в медицине, но и в производстве упаковочных материалов [1]. ПЛ является продуктом реакции полимеризации с раскрытием цикла *l*-лактида, образованного при каталитической деполимеризации олигомеров *l*-молочной кислоты. Полученный *l*-лактид может содержать примеси других изомеров, *мезо*- и *d*-лактидов, вследствие процесса рацемизации [2]. В настоящее время согласно литературным данным процесс рацемизации олигомеров молочной кислоты не достаточно изучен, что затрудняет «эволюцию» новых способов синтеза оптически чистого *l*-лактида. Кроме того, вопрос, касающийся кинетики реакции деполимеризации олигомеров молочной кислоты в лактид, также остается открытым.

Целью работы является изучение рацемизации олигомеров *l*-молочной кислоты и кинетики их деполимеризации в *l*-лактид в присутствии катализаторов различной природы.

Исследование рацемизации олигомеров *l*-молочной кислоты проводили при температурах 120, 140, 160 и 180 °С в присутствии Al₂O₃, ZnO и MgO в качестве катализаторов. Олигомеры (*l*-ОМК) получали из 80 %-ного раствора *l*-молочной кислоты (Sigma Aldrich) методом поликонденсации при постепенном повышении температуры от 130 до 180 °С и последующем снижении давления от 500 до 100 мбар в течение 5 часов. Молекулярно-массовые характеристики олигомеров определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ), а функциональный состав – методом ИК-спектроскопии.

Полученные олигомеры и 1 масс.% катализатора помещали в реакционную колбу и выдерживали при выбранной температуре в течение 1 часа. После этого фильтровали растворенные в хлороформе олигомеры для удаления из системы частиц оксида и сушили их в вакуумном сушильном шкафу при температуре 30 °С и давлении 10 мбар. Далее готовили раствор олигомеров в хлороформе (0,1 г/10 мл) из высушенных под вакуумом олигомеров и определяли оптический угол вращения (α) поляриметрическим методом.

Кинетические эксперименты проводили при температуре 210–240 °С и давлении 10–15 мбар, отбирая пробы в течение равных промежутков времени. Содержание всех изомеров лактида определяли методом газовой хроматографии на хиральной колонке Agilent Cyclosil-

В Chiral Column (30 m x 0,25 mm x 0,25 mkm).

Согласно результатам ГПХ характеристики полученного *l*-ОМК имели следующие значения: среднemasсовая молекулярная масса – 1300 г/моль, среднечисловая молекулярная масса – 850 г/моль и степень полидисперсности – 1,53. На рисунке 1 представлен ИК-спектр *l*-ОМК. Спектр содержит характеристические полосы поглощения, соответствующие колебаниям С=О-групп в области 1750 см⁻¹, ОН-групп – в области 3600–3300 см⁻¹ и С-Н-связей в метильной и метиновых группах – в области 3000–2800 см⁻¹.

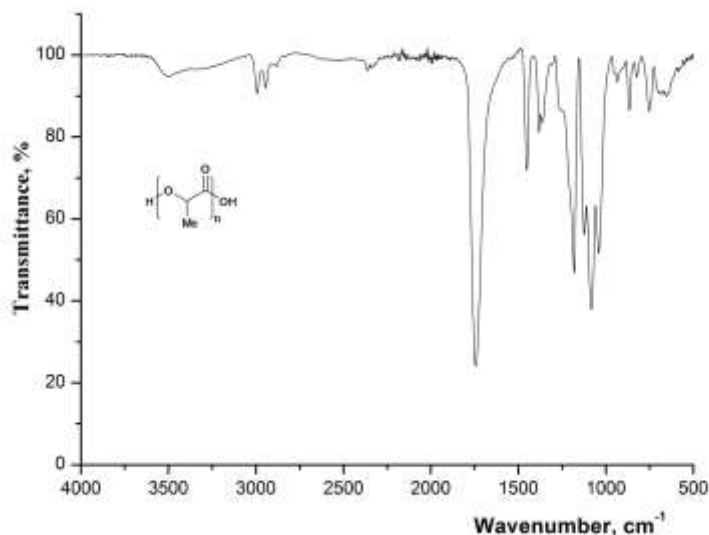


Рис.1. ИК-спектр *l*-ОМК

В ходе исследований процесса рацемизации олигомеров молочной кислоты в присутствии разных по природе катализаторов отметили, что во всех случаях происходит увеличение оптического угла вращения с увеличением температуры процесса. Причем наибольшая степень рацемизации наблюдалась в присутствии MgO, имеющего основную природу.

Основные центры MgO способствуют отрыву протонов метиновых групп олигомера, которые впоследствии через образование енольного интермедиата обратно присоединяется к атому углерода, изменяя его хиральность, что приводит в итоге к изменению угла оптического вращения олигомера в целом. Предполагаемый механизм реакции рацемизации представлен на рисунке 2.



Рис. 2. Предполагаемый механизм рацемизации олигомера на поверхности катализатор

Таким образом, на основе проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что основность применяемого катализатора способствует наибольшей рацемизации олигомеров *l*-молочной кислоты.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-33-00534).

Список литературы

1. Таксекеев М.С., Евремова Л.М. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК : Аналит. обзор. Алматы : НЦ НТИ, 2009. 200 с.
2. Dai L., Liu R., Si C. A novel functional lignin-based filler for pyrolysis and feedstock recycling of poly(L-lactide) // Green Chemistry. 2018. 20. P.1777–1783.

УДК 547.481

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ОКИСЛЕНИЕМ ГЛИОКСАЛЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНВОДОРОДНЫХ КИСЛОТ FEATURES OF GLYOXALIC ACID OBTAINMENT BY GLYOXAL OXIDATION WITH NITRIC ACID IN THE PRESENCE OF HYDROHALIC ACIDS

Саликов А.С., Поздняков М.А., Жук И.В., Ботвин В.В.
Salikov A.S., Pozdniakov M.A., Zhuk I.V., Botvin V.V.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: kanvas15@gmail.com

Glyoxylic acid (GA) is a reagent for fine organic synthesis and there are many ways to obtain it, but liquid phase oxidation of glyoxal (GL) is one of the most optimal. The paper discusses the features of the process of GA obtaining by the method of GL oxidation in the presence of hydrohalic acids.

Глиоксалева кислота (ГК) используется как основной компонент в тонком органическом синтезе важнейших соединений, таких как аллантоин, фтивазид, ванилин и др., которые используются в медицине, пищевой и косметической промышленности [1]. На текущий момент существуют различные методы получения ГК. Окисление глиоксаля (ГО) азотной кислотой – один из наиболее востребованных способов [1], но в литературе практически нет упоминаний об особенностях протекания этого процесса в присутствии галогенводородных кислот (HHal), что затрудняет дальнейшее совершенствование методов получения ГК. В связи с этим, детальные исследования процесса окисления ГО в ГК в присутствии HHal являются в настоящее время актуальными, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

Целью работы является исследование особенностей получения ГК методом окисления ГО азотной кислотой в присутствии HHal, поиск эффективных способов выделения ГК из реакционных смесей и её превращение в товарные 50 %-ные водные растворы.

Были проведены эксперименты по окислению ГО азотной кислотой при температурах 40 и 60 °С в присутствии различного количества HHal (HF/HCl/HBr). Для проведения окисления к водному раствору ГО добавляли HHal, перемешивали в течение 30 минут при заданной температуре и затем вносили HNO₃. Выход ГК определяли через её кальциевую соль – Ca(ГК)₂. Для получения Ca(ГК)₂ реакционную смесь, содержащую в себе ГК, щавелевую кислоту (ЩК), непрореагировавший ГО и остатки неорганических кислот, обрабатывали MgO, выступающего реагентом-осадителем, до достижения рН системы 7-8. В результате осаждения и нейтрализации системы образовывался осадок MgЩК, который отделяли фильтрованием вместе с избытком MgO. К фильтрату, содержащему глиоксилат магния приливали раствор CaCl₂ в количестве 0,5 моль на каждый моль окисленного ГО. Полученный осадок Ca(ГК)₂ отделяли фильтрованием. Выходы Ca(ГК)₂ при различных условиях представлены в таблице.

Для синтеза ГК к полученному Ca(ГК)₂ добавляли трехкратный объём воды и приливали концентрированный раствор HF в количестве 2 моль на каждый моль Ca(ГК)₂.

Полученный разбавленный водный раствор ГК отфильтровывали от осадка и концентрировали при 60 °С и давлении 50 мбар до достижения массовой доли кислоты, равной 50 %.

По результатам серии экспериментов установлено, что наибольший выход $\text{Ca}(\text{ГК})_2$, равный 72–75 %, при гомогенном окислении ГО смесью $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ ($\text{ГО}:\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 1:1,4:1$) при температуре 60 °С. Применение в процессе синтеза HF приводит к снижению выхода $\text{Ca}(\text{ГК})_2$. Опираясь на общие представления о механизме взаимодействия альдегидов и HNaI [2], можно предположить, что сила кислоты напрямую влияет на её способность разрушать олигомерные/циклические формы ГО, переводя их в мономерную форму, подвергающуюся окислению.

Т а б л и ц а

Выход $\text{Ca}(\text{ГК})_2$ при варьировании условий окисления ГО

Реагент	Температура, °С	Мольное соотношение $\text{HNaI}:\text{ГО}$	Выход $\text{Ca}(\text{ГК})_2$, %
HF	40	0,6:1	28,2
		1:1	35,4
		1,4:1	24,2
	60	0,6:1	23,0
		1:1	14,0
		1,4:1	55,8
HBr	40	0,6:1	9,4
		1:1	9,7
		1,4:1	3,2
	60	0,6:1	42,2
		1:1	21,7
		1,4:1	32,5
HCl	40	0,6:1	57,6
		1:1	51,9
		1,4:1	11,9
	60	0,6:1	51,7
		1:1	18,4
		1,4:1	75,0

В ряду HNaI раствор HF имеет самую низкую константу диссоциации ($6,8 \cdot 10^{-4}$), что и вызывает снижение выходов $\text{Ca}(\text{ГК})_2$ до 55,8 % по сравнению с синтезом с HCl . Применение в процессе синтеза HBr также приводит к более низким выходам $\text{Ca}(\text{ГК})_2$ по сравнению с оптимальными условиями. Это может быть связано с протеканием наряду с основной реакцией побочной реакции окисления бромид-аниона Br^- нитрат-анионом NO_3^- до молекулярного брома, что приводит, с одной стороны, к одновременному нецелевому расходованию сразу двух компонентов окисляющей смеси, приводящему к недоокислению ГО, с другой стороны, неселективному окислению ГО молекулярным бромом, что в совокупности и снижает выход $\text{Ca}(\text{ГК})_2$ до 59,2 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (соглашение № 14.575.21.0170, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57517X0170).

Список литературы

1. Поздняков М. А., Жук И. В., Ляпунова М. В. и др. Глиоксалева кислота. Способы её получения, выделения и кристаллизации // Изв. Акад. Наук, сер. Хим. 2019. №3. С.1–8.
2. Гаммет Л. Основы физической органической химии: Скорости, равновесия и механизмы реакций. Москва : Мир, 1972. 534 с.

УДК 54-386:[546. 11.28.47.542.732.742.] 547-327

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТОВ КОБАЛЬТА (II), НИКЕЛЯ (II), МЕДИ (II) И ЦИНКА (II)
С НИКОТИНАМИДОМ**

**SYNTHESIS AND PHYSICAL AND CHEMICAL RESEARCH OF COBALT (II)
HEXAFLATHOSILICATES, NICKEL (II), COPPER (II) AND ZINC (II) WITH
NICOTINAMIDE**

Санникова В.А., Черкасова Т.Г.

Sannikova V.A., Cherkasova T.G.

Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, Кемерово,
Россия

e-mail: taskaeva.viktoriya@mail.ru

Synthesis conditions have been developed and synthesized new complex compounds of $[M(NA)_2(H_2O)_4]SiF_6 \cdot 2H_2O$, где $M^{2+} = Co(I), Ni(II), Zn(III)$, $NA = nicotinamide$; $[Cu(NA)_2(SiF_6)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (IV), are studied by chemical, IR spectroscopic analyzes. According to the results of IR spectroscopic analysis, it was found that the coordination of the metal ion is carried out through the nitrogen of the pyridine ring, which is confirmed by the shift in the IR spectra of the complexes to the high frequency region of the ν ring in the range of $1600-1030\text{ cm}^{-1}$ compared to the spectrum of the free NA ($1593-970\text{ cm}^{-1}$).

Координационные соединения металлов – биоэлементов с никотиномидом (NA) представляют интерес как потенциальные биоактивные вещества, и как комплексы с амбидентатными лигандами. Молекула NA имеет три потенциальных донорных атома: азот пиридинового кольца, азот аминогруппы и кислород карбонильной группы. Предпочтительно никотинамид координируется через азот пиридинового кольца [1]. В работе [2] описана структура комплекса, в котором координация NA осуществляется через атом N пиридинового кольца, в работе [3] – структура комплекса, в котором NA выступает в роли мостикового лиганда, координируясь через азот пиридинового кольца и кислород амидной группы.

Синтезированы соединения $[M(NA)_2(H_2O)_4]SiF_6 \cdot 2H_2O$, где $M^{2+} = Co(I), Ni(II), Zn(III)$, $NA = C_6H_6N_2O$ – никотинамид; $[Cu(NA)_2(SiF_6)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (IV). Комплексы изучены методами химического, ИК-спектроскопического анализов. Синтезы соединений I-IV проводили смешением раздельно водных растворов $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$ (0,309 г; 0,001 моль), $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$ (0,309 г; 0,001 моль), $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ (0,316 г; 0,001 моль), $CuSiF_6 \cdot 6H_2O$ (0,314 г; 0,001 моль) и NA (0,244 г; 0,002 моль). Полученные растворы оставляли для медленной кристаллизации при комнатной температуре. Образовавшиеся через несколько дней кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием и сушили в эксикаторе над $CaCl_2$. Выходы 70 % (I), 75 % (II), 67 % (III), 90 % (IV). Химический анализ выполнен гравиметрическим методом: на содержание SiF_6^{2-} – в виде $BaSiF_6$, кобальта и никеля – в виде сульфатов, цинка – в виде 8-оксихинолината. Содержание меди в соединении IV определено фотоколориметрическим методом.

	Co	SiF_6
Найдено, %	10,62	25,60
Для $[Co(NA)_2(H_2O)_4]SiF_6 \cdot 2H_2O$ вычислено, %	10,65	25,68
	Ni	SiF_6
Найдено, %	10,58	25,60
Для $[Ni(NA)_2(H_2O)_4]SiF_6 \cdot 2H_2O$ вычислено, %	10,62	25,69
	Zn	SiF_6
Найдено, %	11,62	25,33
Для $[Zn(NA)_2(H_2O)_4]SiF_6 \cdot 2H_2O$ вычислено, %	11,68	25,38
	Cu	SiF_6
Найдено, %	12,12	27,14
Для $[Cu(NA)_2(SiF_6)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ вычислено, %	12,17	27,22

ИК-спектры соединений I-IV [1-4] снимали на ИК-Фурье-спектрометре Cary 630 FTIR фирмы Agilent в интервале $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в матрице KBr. Молекулы воды в составе комплексов I-IV характеризуются наличием полос валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ в интервале $3621\text{--}3403\text{ см}^{-1}$. Никотинамид координирован с ионами-комплексобразователями через гетероатом азота пиридинового кольца, что подтверждается смещением на ИК-спектрах комплексов в высокочастотную область $\nu_{\text{кольца}}$ в интервале $1600\text{--}1030\text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром «свободного» НА ($1593\text{--}970\text{ см}^{-1}$). Полоса валентных колебаний аниона SiF_6^{2-} , равная 741 см^{-1} , практически не смещается в соединениях I-III ($744, 743, 744\text{ см}^{-1}$), но претерпевает изменение в комплексе IV (756 см^{-1}), что свидетельствует о другой координации гексафторосиликат-иона в этом соединении.

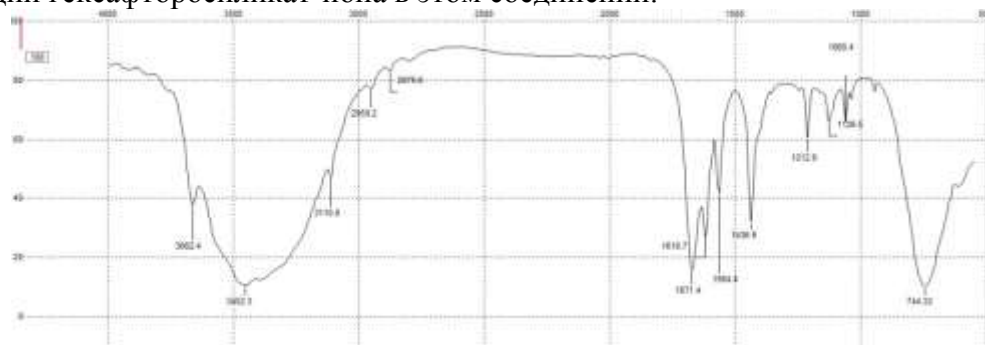


Рис. 1. ИК-спектр соединения I

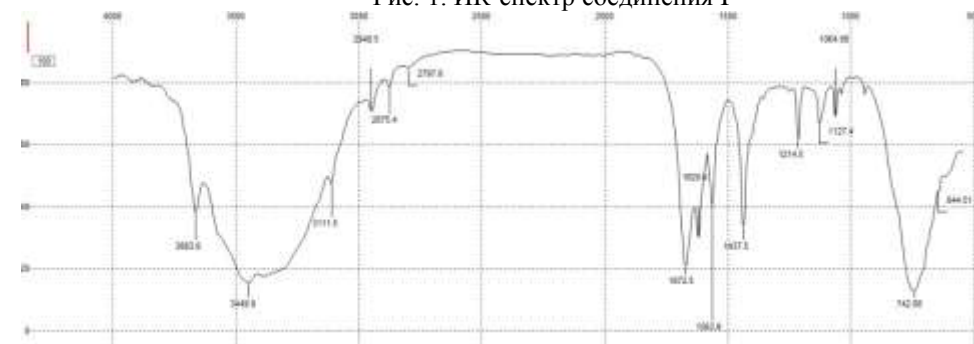


Рис. 2. ИК-спектр соединения II

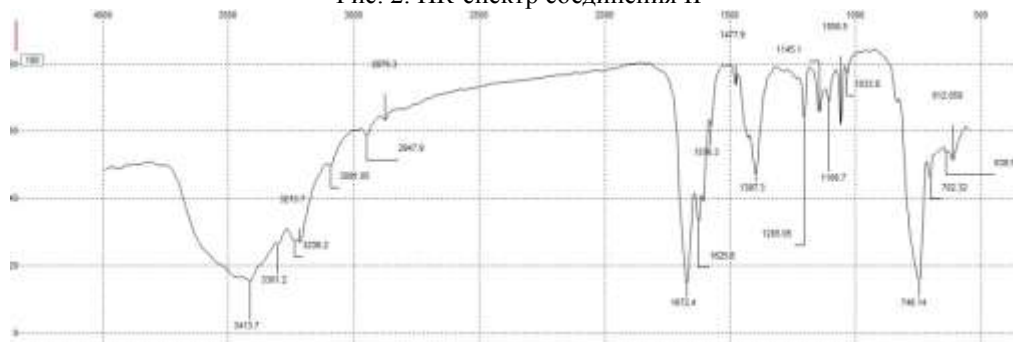


Рис. 3. ИК-спектр соединения III

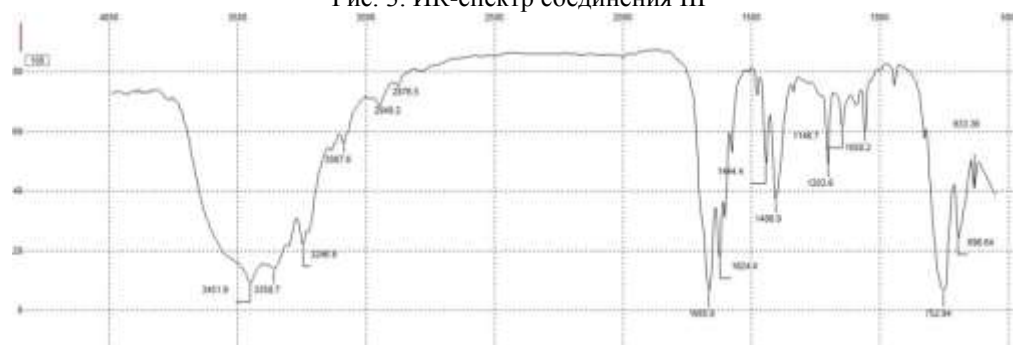


Рис. 4. ИК-спектр соединения IV

Вещества разлагаются в концентрированных растворах серной и азотной кислот, растворяются в ДМСО, ДМФА, этилендиамина, не растворяются в ацетоне, этаноле, диэтиловом эфире, толуоле, *n*-углеводородах, спиртах (этиловом, бутиловом, изопропиловом, изобутиловом), ацетоне. Растворимость в воде при $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ составляет для соединений: I – 0,02 моль/дм³; II – 0,15 моль/дм³, III – 0,08 моль/дм³, IV – 0,22 моль/дм³, V – 0,03 моль/дм³.

Список литературы

1. *Dziewulska-Kulaczowska A., Mazur L., Ferenc W.* Thermal, spectroscopic and structural studies of zinc(II) complex with nicotinamide // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies*. 2009. Vol. 96, E1. P. 255–260.
2. *Садиков Г.Г., Анцышккина А.С., Кокшарова Т.В., Гриценко И.С., Сергиенко В.С.* Синтез и кристаллическая структура комплекса $[\text{Co}_2(\text{НИКОТИНАМИД})_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ // *Кристаллография*. 2007. Т. 52. № 5. С. 847–853.
3. *Xue J., Hua X., Li W. et al.* Cobalt(II) and strontium(II) complexes of three isomers, nicotinamide, isonicotinamide and picolinamide // *J. Mol. Struct.* 2014. Vol. 1059. P. 108.

УДК 547.541.4, 584, 535.530

АЗОХРОМОФОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТРИЦИАНОДИФЕНИЛЬНЫЙ И/ЛИ ТИАДИАЗОЛЬНЫЙ БЛОКИ. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА AZO CHROMOPHORES CONTAINING TRICYANODIPHENYL AND/OR THIADIAZOLE BLOCKS. SYNTHESIS, PECULIARITIES

Селиванова Г.А.¹, Сколяпова А.Д.^{1,2}, Амосов Е.В.¹, Шундрин И.К.¹, Карпова Е.В.^{1,2},
Багрянская И.Ю.^{1,2}, Коротаев С.В.¹, Шелковников В.В.¹, **Плекханов А.И.³**,
Микерин С.Л.³, Симанчук А.Э.³, Третьяков Е.В.^{1,2}
Selivanova G.A.¹, Skolyapova A.D.^{1,2}, Amosov E.V.¹, Shundrina I.K.¹, Karpova E.V.^{1,2},
Bagryanskaya I.Yu.^{1,2}, Korotaev S.V.¹, Shelkovnikov V.V.¹, **Plekhanov A.I.³**, Mikerin S.L.³,
Simanchuk A.E.³, Tretyakov E.V.^{1,2}

¹Новосибирский институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова, СО РАН,
Новосибирск, Россия

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия

³Институт автоматики и электрометрии, СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: galseliv@nioch.nsc.ru

We have performed the functionalization of 2,3',4'-tricyanodiphenyl in position 4 with arylazo groups by coupling 2,3',4'-tricyanodiphenyl-4-diazonium bisulfate with N,N-dialkylanilines (ethyl, butyl, octyl). The azo-dyes possess high temperature stability and are prone to form polymorph modifications. DSC measurements indicated solid phase transitions of these polymorphs. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that in all solved structures, there is a network of short intermolecular contacts between H_{Arom} atoms and N atoms of cyano groups. The supramolecular structure of these contacts depends on the alkyl chain length in the aniline moiety, and changes after temperature induced phase transitions. The composite material of BuTCN in commercial poly(styrene-co-methyl methacrylate) (PSMMA) was prepared, poled and its nonlinear optical properties compared with DR1 dye were studied. High thermal stability of the composite material was revealed, and the maximal concentration of the chromophore was found to reach ~20 wt%. A nanosecond second-harmonic generation Maker fringes technique was used which is capable of providing the magnitude of the second-order nonlinearity of optical materials at a wavelength of 1064 nm. For the tested composite material, maximal coefficient d₃₃ was found to be 50 pm/V. The nonlinear optical response shows possible usefulness of these dyes as a component for molecular design of nonlinear-optical materials with advanced characteristics. Assuming to use the tricyanodiphenyl fragment to enhance the acceptor force in D-π-A molecules, we considered the thiadiazole block as a linker. We studied the possibility of obtaining azochromophores containing

tricyanodiphenyl and/or thiadiazole blocks based on synthesized by us the 5-aminothiazoles containing a methyl or hydroxymethyl group, as well as their optical properties.

Большой интерес к исследованию нелинейных оптических свойств органических, так называемых D-π-A молекул, обуславливает разработку методов получения высокоэффективных нелинейных оптических материалов на их основе. Большинство исследовательских усилий направлены на улучшение показателей нелинейности оптических материалов через молекулярные свойства хромофора. Нами получены азохромофоры **AlkTCN**, содержащие акцепторный трицианодифенильный блок и *N,N'*-диалкиланилины в качестве донорного фрагмента (схема 1) [1, 2].

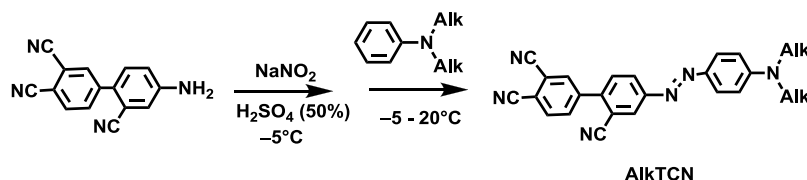


Схема 1. Получение азосоединений

Изучены физические и оптические свойства этих азохромофоров (рис. 1) (поглощение с максимумами в области 490-500 нм) [3].

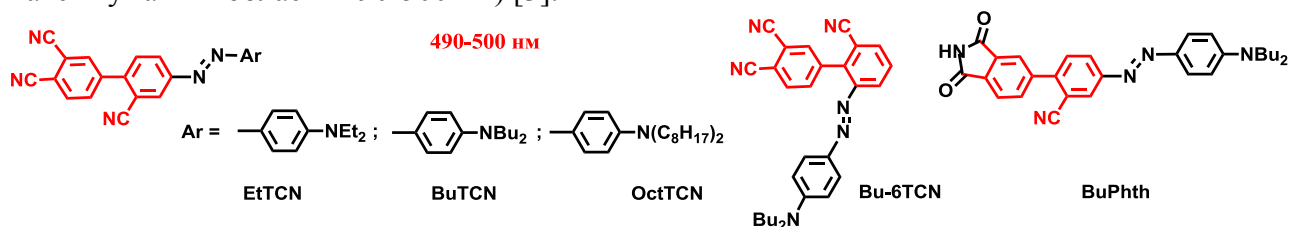


Рис. 1. Структуры изученных азосоединений

Исследованы нелинейные оптические свойства трех азосоединений, различающихся длиной алкильного фрагмента (этил, бутил, октил). На основе (4-(4-(*N,N'*-ди-*n*-бутиламино)фенил)азо)дифенил-2,3',4'-трикарбонитрила (**BuTCN**) с использованием коммерческого сополимера поли(стирол-со-метилметакрилата) (ПСММА) создан электрооптический композитный материал, для которого обнаружена высокая (до 200 °С) термическая стабильность. При возбуждении второй гармоники на фундаментальной длине волны 1064 нм в тонких полингированных пленках с максимальной концентрацией хромофора (~20% масс) зафиксирован НЛО коэффициент d_{33} равный 50 пм/В. Изучение эффективности полинга этого композитного материала в зависимости от температуры выявило, что его пленки демонстрируют генерацию второй гармоники (Nd-YAG лазера 532 нм) при ~ 140 °С и это совпадает с температурой плавления кристаллов индивидуального хромофора, молекулы которого по данным XRD упаковываются при контранаправленной ориентации диполей [4]. Для двух других азохромофоров (**EtTCN** и **OctTCN**) в аналогичных матрицах зафиксированы НЛО коэффициенты d_{33} в интервале 40–50 пм/В. Оптимальная температура полинга этих матриц также равна 140 °С. Через час после полинга d_{33} уменьшились до 43.2 пм/В с использованием первого и до 28.7 пм/В второго азохромофора, спустя сутки, до 37.2 пм/В и 24.3 пм/В соответственно.

Поскольку красители **AlkTCN** проявляли заметные нелинейно-оптические свойства, представлялось целесообразным провести их дальнейшую модификацию для увеличения нелинейного отклика. Один из способов – введение в молекулу **AlkTCN** дополнительного акцепторного блока, т.е. переход к системам типа A-A'-π-D, в которых A – по-прежнему 2,3',4'-трициандифенил, а A' – производное 1,3,4-тиадиазола. Стремясь к таким системам, в рамках данной работы синтезированы и изучены азохромофоры, содержащие

трицианодифенильный и/или тиадиазольный блоки (рис. 2).

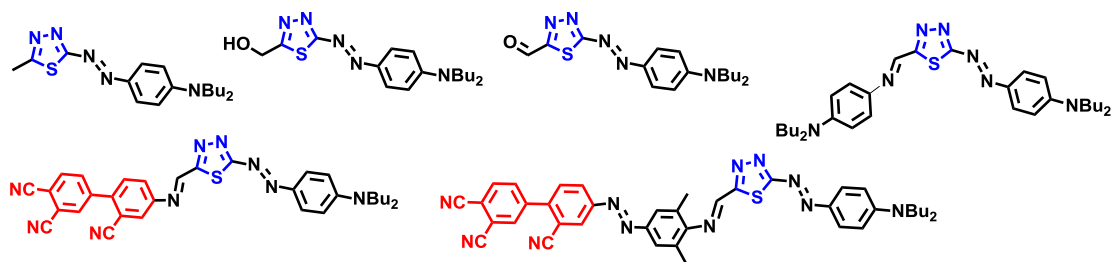


Рис. 2. Структуры вновь полученных азосоединений

Список литературы

1. Selivanova G.A., Tretyakov E.V., Amosov E.V., Bagryanskaya I.Yu., Vasil'ev V.G., Vasilyev E.V., Tikhova V.D., Karpova E.V., Basova T.V., Stass D., Shteingarts V.D. X-ray induced liquid crystal formation in 4-((4-(dibutylamino)phenyl)diazenyl)biphenyl-2,3',4'-tricarbonitrile // Journal of Molecular Structure. 2016. №1107. P.242–248.
2. Selivanova G.A., Amosov E.V., Vasil'ev V.G., Luk'yanets E.A., Tretyakov E.V., Shteingarts V.D. Microwave-assisted synthesis of phthalocyanine zinc complexes derived from aminotriacyanobiphenyl-based azo dyes // Macroheterocycles. 2016. №9 (1). P.80–88.
3. Selivanova G.A., Skolyapova A.D., Dralyuk R.I., Karpova E.V., Shundrina I.K., Bagryanskaya I.Yu., Amosov E.V., Basova T.V., Tretyakov E.V. Solid-phase transitions of polymorphs of 4-(4-N,N-dialkylaminophenyl)azobiphenyl-2,3',4'-tricarbonitriles and their analogues // Thermochemica Acta 2018. №669. P.88–98.
4. Shelkovnikov V.V., Selivanova G.A., Lyubas G.A., Korotaev S.V., Shundrina I.K., Tretyakov E.V., Zueva E., Plekhanov A.I., Mikerin S., Simanchuk A. Second-order nonlinear optical properties of composite material of an azo-chromophore with a tricyanodiphenyl acceptor in a poly(styrene-co-methyl methacrylate) matrix // Optical Materials. 2017. №69. P.67–72.

УДК 547.785.59

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАБЕНЗИЛГЛИКОЛЬУРИЛА DEVELOPMENT OF THE METHOD OF OBTAINING TETRABENZILGLYCOLURYL

**Синицына А.А., Ильясов С.Г.
Sinitsyna A.A., Ilyasov S.G.**

Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, г.Бийск, Россия
e-mail: nastya.sinitsyna.1994@mail.ru

Two methods for the preparation of a previously unknown tetrabenzylglycoluril are described: by condensation of dibenzylurea with glyoxal and benzylation of 2,6-dibenzylglycoluril. It was shown that benzylation produces only one product (tetrabenzyl glycoluril) in high yield, while the condensation reaction produces a mixture of products: tetrabenzyl glycoluril and octahydro-1,3,6,8-tetrabenzyl-2H, 4aH, 7H, 9aH-imidazo [4", 5": 5', 6'] [1,4] dioxino [2', 3': 5, 6] [1,4] dioxino [2, 3-d] imidazole-2,7-dione.

Реакция конденсации замещенных мочевины с глиоксалем в полярных растворителях протекает с образованием циклических соединений – имидазолидинонов и им родственным соединениям [1]. При эквимольных количествах глиоксала и мочевины в щелочной или кислой водной среде образуются производные 4,5-дигидроимидазолидин-2-она. Двукратное увеличение количества мочевины приводит к образованию гликольурилы. Замещенные гликольурилы обладают широким спектром биологической активности [2]. Например, тетраметилгликольурил используется в клинической практике как

транквилизатор под торговым названием Мебикар [3]. В связи с этим синтез новых гликольурилов и их аналогов постоянно привлекает внимание исследователей в плане их полезности и возможности применения на практике.

В рамках наших исследований предполагалось получить тетрабензилгликольурил **2** на основе общепринятых методов [1], основанных на реакции конденсации производных мочевины с глиоксальем.

Реакция конденсации глиоксаля с 1,3-добензилмочевиной **1** проводилась в водной (водно-спиртовой) среде при нагревании от 70 до 90 °С в течение 2–4 ч с варьированием мольного соотношения 1,3-добензилмочевины:глиоксаль (4÷2:1). В качестве катализатора использовали серную и соляную кислоты. Результаты проведенных экспериментов показали, что в этих условиях реакция не протекает, т.к. основным продуктом реакции является исходное соединение **1**. Было предложено снизить температуру реакции до комнатной, но при этом увеличить время выдержки до 5 сут. Результаты ИК-спектроскопии образца, полученного упариванием маточного раствора, показали, что в областях 3500–3300 и 1650–1550 см⁻¹, характерных для валентных и деформационных колебаний NH-группы, пиков поглощения не наблюдалось, что свидетельствует об отсутствии исходного соединения **1**. Однако полоса поглощения на 1093 см⁻¹ характерна для колебания С–О–С-связи, что свидетельствует об образовании оксосоединения **3**. Методом спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C и ¹⁵N полученное вещество было идентифицировано как оксосоединение **3** – октагидро-1,3,6,8-тетрабензил-2Н,4аН,7Н,9аН-имидазо[4'',5'':5',6'] [1,4]диоксино[2', 3':5, 6][1,4]диоксино[2, 3-d]имидазол-2,7-дион. Результаты масс-спектрального анализа подтвердили предположение об образовании оксосоединения **3** – вычислено для [C₃₆H₃₄O₆N₄] 618.2473, найдено 618.2477.

В свою очередь к отфильтрованному остатку был добавлен хлористый метилен для экстракции продуктов реакции. ИК- и ¹H ЯМР-спектры полученных образцов идентичны со спектрами оксосоединения **3**, однако, в спектре ¹³C ЯМР наряду с химическими сдвигами на 99,25 м.д. и 85,67 м.д., присутствует химический сдвиг на 67,12 м.д., характерный для СН связи в гликольурилах, и отсутствующий в оксосоединении **3**.

На основании этого было предположено, что в смеси продуктов может находиться тетрабензилгликольурил **2** (рис. 1).

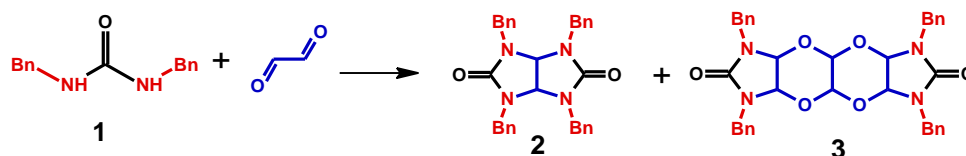


Рис. 1. Взаимодействие 1,3-добензилмочевины с глиоксальем

Дополнительное извлечение и очищение методом колоночной хроматографии соединения **2** приводит к значительным потерям выхода. В связи с этим был предложен встречный синтез тетрабензилгликольурила через реакцию бензилирования 2,6-добензилгликольурила **4**. Схема синтеза представлена на рис. 2.

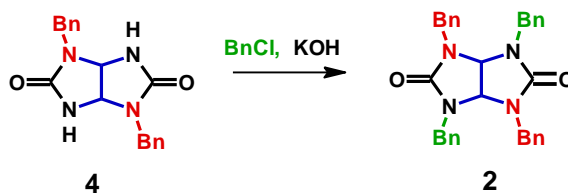


Рис. 2. Схема получения тетрабензилгликольурила

В качестве исходного соединения использовали 2,6-добензилгликольурил **4**. При проведении реакции N-алкилирования в качестве растворителя обычно берут ДМСО или

ДМФА с дальнейшим осаждением или экстрагированием растворителем для извлечения продукта реакции. Нам не удалось получить чистый продукт с хорошим выходом, используя ДМСО или ДМФА, поэтому в качестве растворителя применяли ацетонитрил, который легко удаляли на ротаторном испарителе.

Алкилирующими агентами выступали бензилхлорид и бензилбромид. Было установлено, что бензилхлорид можно использовать, не снижая выход продукта, а его применение является предпочтительнее ввиду меньшей токсичности и большей доступности по сравнению с бензилбромидом.

Полученное вещество исследовали физико-химическими методами анализа. По данным ИК-спектроскопии отсутствуют пики на 3220 см^{-1} ($\nu\text{ NH}<$) и 1568 см^{-1} ($\delta\text{ NH}<$), характерные для 2,6-добензилгликольурилы **4**. Анализ ЯМР-спектров подтвердил образование структуры тетрабензилгликольурилы **2**. Так, в спектре $^1\text{H NMR}$ отсутствует химический сдвиг на 7,81 м.д., характерный для NH в **4**. А в $^{13}\text{C NMR}$ – нет пика на 99,25 м.д. и 85,67 м.д., но в двумерном спектре ^1H , ^{13}C -HSQC присутствует кросс-пик, соответствующий прямому взаимодействию атома водорода при 4,84 м.д. и атому углерода при 67,71 м.д., что подтверждает структуру **2**. Результаты масс-спектрального анализа подтвердили образование структуры **2** – вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M}]^+$ 502.2363; найдено m/z 502.2369.

Работа выполнена при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Список литературы

1. Кравченко А. Н., Баранов В. В., Газиева Г. А. Синтез гликольурилов и их аналогов // Успехи химии. 2018. Т. 87 (1). С. 89–108. doi.org/10.1070/RCR4763.
2. Kravchenko A. N., Maksareva E. Yu., Belyakov P. A., Sigachev A. S., Chegaev K. Yu., Lyssenko K. A., Lebedev O. V., Makhova N. N. Synthesis of new chiral mono-, di-, tri-, and tetraalkylglycolurils // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2003. 54 (3). P. 691–704.
3. Chegaev, K. Yu. Kravchenko A.N., Lebedev O.V., Strelenko Y. A. New functional glycoluril derivatives // Mendeleev Commun. 2001. 11 (1). P. 32–33. doi.org/10.1070/mc2001v011n01abeh001357.

УДК 547.652.1.333.2+538.2

4-ФЕНИЛНАФТОКСИБУТИНИЛПИПЕРАЗИНЫ В КАЧЕСТВЕ РЕТАРДАНТОВ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР 4-PHENYLNAPHTHOXYBUTYNYLPIPERAZINES AS A RETARDANTS OF GRAIN CROPS

Сычева Е.С.¹, Муканова М.С.¹, Иманкулова К.Н.², Ли Т.Е.³, Ю В.К.¹
Sycheva Ye.S.¹, Mukanova M.S.¹, Imankulova K.N.², Li T.E.³, Yu V.K.¹

¹Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан

²Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан

³Институт биологии и биотехнологии растений, Алматы, Казахстан

E-mail: yelena-sycheva@yandex.kz

New potentially biologically active 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines were synthesized by reacting 1-(prop-2-ynyloxy)naphthalene with 1-methylpiperazine and aldehydes (benzaldehyde, p-fluorobenzaldehyde and formaldehyde) in absolute dioxane in the presence of catalytic amounts of copper (I) iodide at temperature 35–40 °C. As a result of separation from the reaction mixtures, 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines 1–3 were obtained in the following yields: 1-methyl-4-(4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl)piperazine 1 (71%), 1-methyl-4-(4-(naphthalen-1-yloxy)-1-phenylbut-2-ynyl)piperazine 2 (82%), 1-(1-(4-fluorophenyl)-4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl)-4-methylpiperazine 3 (73 %). It was

established that 1-(prop-2-ynoxy)naphthalene easily reacts with formaldehyde and aromatic aldehydes in the presence of copper (I) iodide. The structure of the synthesized compounds 1–3 was established based on the data of elemental analysis and on the IR, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopic data. It was established that 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines hydrochlorides manifest themselves as retardants, inhibit the action of phytohormones and plant growth by 50%, and stimulate the development of the root system by 80 %.

В настоящее время во всем мире широко практикуется применение регуляторов роста растений (РРР) как экономически эффективных и экологически безопасных средств защиты растений для получения высоких урожаев и качественной сельскохозяйственной продукции [1]. Институтом химических наук им. А.Б. Бектурова совместно с институтами аграрного профиля на протяжении многих лет ведутся исследования, направленные на создание новых РРР. В результате этих работ разработаны стимуляторы роста растений акпинол, фоспинол, КАЗ-4 и другие их аналоги [2, 3].

В продолжение наших исследований изучена реакция аминотетирования 1-(проп-2-инилокси)нафталина циклическим амином 1-метилпиперазином и различными альдегидами (бензальдегид, п-фторбензальдегид и формальдегид). Реакцию аминотетирования 1-(проп-2-инилокси)нафталина проводили в среде абсолютного диоксана в присутствии каталитических количеств йодида меди (I) при температуре 35-40 °С в течение двух часов (рис.).

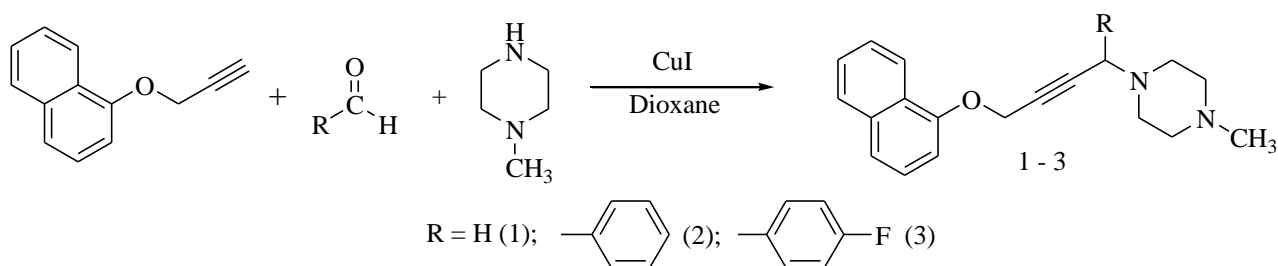


Рис. Синтез 4-фенилнафтоксибутинилпиперазинов 1-3

В результате выделения из реакционных смесей получены в виде масел 4-фенилнафтоксибутинилпиперазины 1-3 с соответствующими выходами: 1-метил-4-(4-(нафталин-1-илокси)бут-2-инил)пиперазин 1 (71%), 1-метил-4-(4-(нафталин-1-илокси)-1-фенилбут-2-инил)пиперазин 2 (82 %), 1-(1-(4-фторфенил)-4-(нафталин-1-илокси)бут-2-инил)-4-метилпиперазин 3 (73 %).

Анализ полученных результатов показывает, что в присутствии йодида меди (I) 1-(проп-2-инилокси)нафталин легко вступает в реакцию аминотетирования как с формальдегидом, так и с ароматическими альдегидами.

Строение синтезированных соединений 1-3 установлено на основании данных элементного анализа, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C [4].

В продолжение исследований по поиску новых химических средств защиты растений на основе соединений 1-3 получены их водорастворимые N-гидрохлориды, которые прошли биоскрининг на рост и развитие побегов и корневой системы яровой пшеницы сортов Казахстанская-10, Северянка и Мирас. Действие синтезированных гидрохлоридов 4-фенилнафтоксибутинилпиперазинов 1-3 (в концентрации 0,01 %) на подавление роста и развитие корневой системы проростков пшеницы изучено в лабораторных условиях. Результаты исследований приведены в таблице.

В результате исследований установлено, что гидрохлориды нафтоксибутинилпиперазинов 1, 2 способствуют укорочению вегетативной части побега и усилению роста корневой системы.

Влияние гидрохлоридов 4-фенилнафтоксибутинилпиперазинов 1-3 на рост и развитие корневой системы проростков пшеницы

№ соединения	Казахстанская 10		Северянка		Мирас	
	Длина стебля, см	Длина корня, см	Длина стебля, см	Длина корня, см	Длина стебля, см	Длина корня, см
Контроль(вода)	18,91±1,1	11,38±0,9	18,57±1,46	11,33±1,56	17,18±1,11	10,56±0,86
1 (R=H)	9,38±0,65	2,15±0,33	9,47±0,78	1,74±0,46	8,62±0,78	1,82±0,38
2 (R=Ph)	9,94±0,7	1,81±0,39	11,14±1,39	1,91±0,67	10±0,56	1,63±0,33

Наблюдается укорачивание и утолщение корневой системы. Установлено, что гидрохлориды 4-фенилнафтоксибутинилпиперазинов 1, 2 проявляют себя как ретарданты, подавляют действие фитогормонов и тормозят рост растений на 50 %, а развитие корневой системы на 80 %.

Таким образом, в результате проведенных исследований синтезированы новые 4-фенилнафтоксибутинилпиперазины, обладающие ретардантной активностью и могут быть использованы в сельском хозяйстве для зерновых и технических культур.

Работа выполнена в рамках НИР гранта № AP05131025/ГФ5 КН МОН РК «Направленный дизайн превентивных средств и/или адаптогенов для растений в ряду элементорганических систем».

Список литературы

1. Пономаренко С.П. Регуляторы роста растений. Минск, 2003. 320 с.
2. Никольский М.А., Панкин М.И., Султанова З.К., Казыбаева С.Ж., Сычева Е.С. Улучшение качественных показателей саженцев винограда под действием регуляторов роста // Виноделие и виноградарство. 2016. № 4. С 46–49.
3. Сычева Е.С., Асылханов Ж.С., Визер С.А., Ержанов К.Б. Разработка биопрепарата нового поколения и его ростстимулирующая активность // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сб. материалов VII Всероссийской конференции с международным участием. Чебоксары, 2018. С.164.
4. Sycheva Ye.S., Mukanova M.S., Yu V.K., Imankulova K.N., Seilkhanov T.M. Synthesis, structure and pass predicted biological activity of 4-phenyl-naphthoxybutynylpiperazines // Chemical journal of Kazakhstan. 2019. № 1. P. 281–286.

УДК 547.496.2 + 831.1

ДИТИОКАРБАМАТЫ ОБЛАДАЮЩИЕ КОРНЕОБРАЗУЮЩЕЙ АКТИВНОСТЬЮ
DITHIOCARBAMATES POSSESSING ROOT GROWTH ACTIVITY

Сычева Е.С.¹, Муканова М.С.¹, Муканова Г.С.², Ержанов К.Б.¹
Sycheva Ye.S.¹, Mukanova M.S.¹, Mukanova G.S.², Yerzhanov K.B.¹

¹Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан

²Институт ботаники и фитоинтродукции КН МОН РК, Алматы, Казахстан

E-mail: yelena-sycheva@yandex.kz

New biologically active potassium and sodium dithiocarbamates were synthesized by the interaction of 2-methylaminoethanol and quinoline-8-ol with carbon disulfide in the presence of alkali in ethanol at room temperature. As a result of the reaction sodium 2-hydroxyethyl(methyl)carbamo-dithioate (70%) and potassium O-quinolin-8-yl-carbonodithioate 2 (86 %) were isolated. The structure of the synthesized compounds 1, 2 was established based on the data of elemental analysis and on the IR, ¹H and ¹³C NMR spectroscopic data. Field tests were showed that the treatment of seedlings with dithiocarbamates activates the formation of the root system and shoots in comparison with

the control group. The most effective was O-quinolin-8-yl-karbonoditioat potassium 2, which at a concentration of 0,01 % has yielded profound results in terms of root length – 8 cm, the average number of formed shoots – 1.6, and an average length of the shoots at 1,4 cm.

В последнее время агропромышленные холдинги и фермерские хозяйства проявляют значительный интерес к высококачественному посадочному материалу перспективных сортов плодово-ягодных, декоративных и дикорастущих культур. Увеличить выход качественного посадочного материала возможно за счет регуляторов роста.

Исследования по поиску новых регуляторов роста растений особенно актуальны для Казахстана. В Институте химических наук им. А.Б. Бектурова проводятся фундаментальные и прикладные исследования по поиску новых эффективных регуляторов роста растений. РРР увеличивают приживаемость черенков, укореняемость посадочного материала, корнеобразование, придают устойчивость к неблагоприятным климатическим изменениям, положительно влияют на урожайность и качество культур [1-3].

Синтез дитиокарбаматов калия и натрия осуществляли взаимодействием 2-метиламиноэтанола и хинолин-8-ола с сероуглеродом в присутствии щелочи в среде этилового спирта при комнатной температуре (рис.).

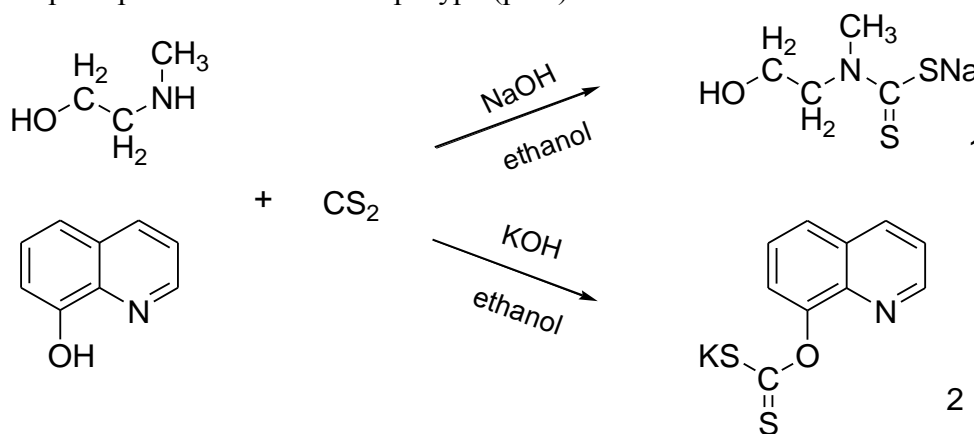


Рис. Синтез дитиокарбаматов калия и натрия 1, 2

Ход реакций контролировали методом тонкослойной хроматографии на силикагеле. После окончания реакций и соответствующей обработки реакционных смесей в индивидуальном виде выделены с соответствующими выходами 2-гидроксиэтил(метил)карбамодитиоат натрия 1 (70 %) и О-хинолин-8-ил-карбонодитиоат калия 2 (86 %). Строение синтезированных соединений 1, 2 установлено на основании данных элементного анализа, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C

Для выявления корнеобразующей активности полученных веществ был заложен полевой опыт по определению влияния регуляторов роста на рост и развитие корневой системы черенков спиреи иволистной (*Spiraea salicifolia*).

Сравнивая полученные данные, следует отметить, что из четырех параметров по трем параметрам дитиокарбаматы калия и натрия 1, 2 показали высокий результат по сравнению с контролем и эталоном КН-2 (табл.).

Показано, что обработка саженцев дитиокарбаматами активизирует образование корневой системы и побегов по сравнению с контролем эталоном КН-2. При обработке черенков наиболее эффективным оказался О-хинолин-8-ил-карбонодитиоат калия 2, который при концентрации 0,01% показал высокий результат по длине корней - 8 см, количество образовавшихся побегов 1,6 и средняя длина этих побегов составила 1,4 см.

Влияние дитиокарбаматов калия и натрия 1, 2 на корнеобразование черенков спиреи иволистной

№ соединения и концентрация препарата, %	Количество корнеобразовательных центров	Длина корней, см	Количество побегов	Длина побегов, см
Контроль (вода)	2,1	4,1	0,9	1,2
КН-2 (0,01%)	1,7	5,3	0,7	0,8
КН-2 (0,001%)	2,2	6,3	1,0	0,9
1 (0,01%)	2,4	5,3	1,1	1,6
1 (0,001%)	2,2	6,4	1,3	1,6
2 (0,01%)	2,1	8,0	1,6	1,4
2 (0,001%)	2,4	6,5	1,1	1,0

Таким образом, в результате проведенных исследований синтезированы новые 2-гидроксиэтил(метил)карбамодитиоат натрия и О-хинолин-8-ил-карбонидитиоат калия, обладающие корнеобразующей активностью. В результате полевых испытаний установлено, что изучаемые регуляторы роста обладают высокой физиологической активностью и могут быть использованы в технологии ускоренного выращивания посадочного материала.

Список литературы

1. *Никольский М.А., Панкин М.И., Султанова З.К., Казыбаева С.Ж., Сычева Е.С.* Улучшение качественных показателей саженцев винограда под действием регуляторов роста // Виноделие и виноградарство. 2016. № 4. С 46–49.
2. *Сычева Е.С., Асылханов Ж.С., Визер С.А., Ержанов К.Б.* Разработка биопрепарата нового поколения и его ростстимулирующая активность // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сб. материалов VII Всероссийской конференции с международным участием. Чебоксары, 2018. С.164.
3. *Rathore H.S., Ishratullah K., Varshney C., Varshney G., Mojumdar S.C.* Fungicidal and bactericidal activity of metal diethyldithiocarbamate fungicides // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2008. Vol. 94. № 1. P.75–81.

УДК 544.723.54

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕГРАЛЬНОЙ КИСЛОТНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ
RESEARCH OF INTEGRAL ACIDITY OF SURFACE ALUMOSILICATE SORBENTS**

**Сютова Е.А.¹, Джигола Л.А.²
Syutova E.A.¹, Dzhigola L.A.²**

¹Астраханский государственный медицинский университет, Астрахань, Россия

²Астраханский государственный университет, Астрахань, Россия

e-mail: elizoveta_ast@mail.ru

The acid-base centers of Lewis and Branstad have been studied, which make it possible to predict the reactivity and sorption properties of mineral raw materials – the opoka of the Astrakhan region in pure and activated form. It has been established that the surface of the unmodified material contains predominantly the main centers of Branstad and Lewis, and the activated material of the strong Lewis centers.

Процесс создания материалов на основе минерального сырья – опоки Астраханской области [1] затруднен отсутствием систематизированной информации о составе, физико-химических свойствах и недостаточностью данных о сорбционных способностях. В связи с наличием на поверхности природного алюмосиликата центров, склонных к специфическим межмолекулярным взаимодействиям, важным является формирование поверхности с

заданным набором кислотно-основных центров Льюиса и Бренстеда, которые определяют реакцию и сорбционную способность материала [2]. В связи с этим, целью настоящего исследования явилось изучение кислотно-основных свойств минерального сырья - опоки Астраханской области и возможности воздействия на активные центры щадящей предварительной активации: 6%-ыми растворами щавелевой кислоты и технической соды при отношении фаз Т:Ж = 1:10. Кислотно-основные характеристики поверхности полученных сорбентов изучали методом рН-метрии. Для измерения рН суспензий, приготовленных на дистиллированной воде, использовали мультитест с комбинированным стеклянным электродом ЭКС-10601/7. Настройка рН-метра проводилась по набору стандарт-титров 2 разряда СТ-12-1 – СТ-12-6 для приготовления рабочих эталонов рН непосредственно перед началом титрования [2, 3].

Индивидуальность кинетических кривых «рН = f(τ)» (рис.) является отражением кислотно-основных свойств поверхности твердого материала и используется для приближенной оценки интегральной кислотности поверхности [4].

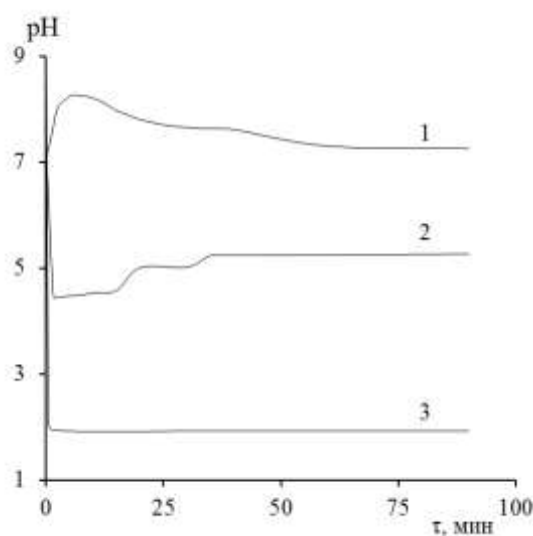


Рис. Кинетические кривые изменения рН:

1 - Опока необработанная, 2 - Опока + щавелевая кислота; 3- Опока + щавелевая кислота+ сода

Параметром, характеризующим кислотно-основное состояние твердой поверхности, является величина рН изоионного состояния (рН_{изис}) (табл.).

Т а б л и ц а

Результаты изучения кислотно-основных свойств поверхности алюмосиликата

Образец	рН ₀	рН ₅	рН ₁₀	рН ₂₀	рН _{изис}
Опока не обработанная	7,09	8,25	8,19	7,80	7,25
Опока + щавелевая кислота	7,19	4,48	4,53	5,01	5,27
Опока + щавелевая кислота+ сода	8,47	1,95	1,91	1,92	1,92

Установлено (рис.), что время установления в системе адсорбционно-электрохимического равновесия при достижении стабильного значения изоионного состояния не превышает 40 мин для необработанного и активированных образцов алюмосиликата. Из хода кривых наблюдается довольно большой разброс значений рН_{изис} (7,25–1,92). Различие в кислотно-основном состоянии поверхности образцов отражается и на начальной скорости изменения кислотности. Характер изменения рН в начальный период взаимодействия твердого тела с растворителем характеризует воздушно-сухое состояние поверхности материала, при котором взаимодействие в системе «твердое вещество – вода» выражается в диссоциации поверхностных групп по основному или кислотному типу в

зависимости от преобладающего вида апротонных центров. При контакте поверхности сорбента с водой для не активированного образца сорбента наблюдается пологое изменение значений pH. Для обработанных образцов характерно резкое уменьшение значений pH происходящее в первую минуту контакта поверхности образцов с водой, что подтверждает образование большего числа активных центров на поверхности после проведения активации и свидетельствует о преимущественном вкладе в функцию кислотности сильных Льюисовских центров.

Анализируя полученные зависимости, можно отметить, что сорбенты отличаются по кислотно-основному состоянию поверхности: для необработанного сорбента характерен слабо-основной характер, при активации слабой кислотой поверхности приобретает слабо-кислую функцию, а при дальнейшей активации раствором соды происходит усиление слабокислотного характера. Изменение pH среды в сторону подкисления, свидетельствует о преимущественном вкладе в функцию кислотности апротонных центров кислотного типа. Но при увеличении времени контакта в случае кислотно-активированного сорбента ход кривых изменяется и начинают играть роль вторичные центры, т.е. центры Бренстеда кислотного, основного и нейтрального характера, так как происходит незначительное подщелачивание раствора. Кривые изменения pH водных суспензий для активированных сорбентов лежат ниже уровня нейтральности, а для необработанного – несколько выше.

Таким образом, активация природного сорбента оказывает заметное влияние на кислотно-основное состояние поверхности и расширяет возможный спектр их применения.

Список литературы

1. *Dzhigola L.A., Syutova E.A.* Твердофазное концентрирование ионов кальция минеральными сорбентами при создании противогололедных материалов // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2018. Т.61. №9–10. С. 98–104 DOI:<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186109-10.5805a>.
2. *Пахнурова Е.А., Слижов Ю.Г.* Кислотно-основные свойства поверхности газохроматографических сорбентов с привитыми слоями хелатов металлов // Журнал физической химии. 2014. Том 88. № 7–8. С. 1228–1232. DOI: 10.7868/S0044453714080226
3. *Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г.* Исследование кислотно-основных свойств поверхности алюмината кальция, полученного золь-гель методом // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Том 17. № 2. С. 227–234.
4. *Минакова Т.С.* Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. : Томск. Изд-во Том. ун-та. 2007. 284 с.

УДК: 546'62'64

СИНТЕЗ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ALUMINUM GRANATE OF SYNTHESIZED BY ZOL-GEL METHOD

Танасенко Е.В.

Tanasenko E.V.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

e-mail: hftanasenko@gmail.com

In this work, an aluminum yttrium garnet was obtained using the sol-gel technology and a phosphor on its basis of composition $Y_{2,8}Tb_{0,2}Al_5O_{12}$. The phosphor is a well-formed particles with a uniform distribution of all elements, including the activator on the sample surface. When studying the spectral characteristics, it was found that the maximum intensity of the emission is observed at the wavelength $\lambda_{em.} = 546 \text{ nm}$ ($\lambda_{exc.} = 260 \text{ nm}$), which corresponds to the green region of the spectrum.

В настоящее время люминофоры находят все большее применение в различных отраслях, поэтому поиск новых люминесцентных материалов и методов их получения является актуальной задачей.

Материалы со структурой граната интересуют многих исследователей, поскольку находят применение в виде твердотельных лазеров ближнего и дальнего ИК-диапазонов, а также для получения люминофоров.

Алюмоиттриевый гранат можно получить различными способами, в данной работе используется золь-гель синтез. Этот метод позволяет достичь высокую степень гомогенности и чистоты продуктов, снизив энергозатраты.

Целью работы является получение алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ и люминофоров на его основе, активированных ионами тербия (III).

В качестве исходных компонентов использовали следующие реагенты: оксид иттрия (III), растворенный в концентрированной азотной кислоте (Y^{3+}), нонагидрат нитрата алюминия (Al^{3+}), моногидрат лимонной кислоты и дистиллированную воду. После получения гомогенного раствора, образец высушивали при температуре $130\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 часов, после чего прокаливали в муфельной печи при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Кристаллофосфор, активированный тербием $Y_{2,8}Tb_{0,2}Al_5O_{12}$, получали аналогично с добавлением оксида тербия (III).

Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии (РЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Данные рентгенофазового анализа показали, что образец является однофазным алюмоиттриевым гранатом. По результатам РЭМ и МРСА показано, что люминофор представляет собой хорошо сформированные частицы с равномерным распределением всех элементов, в том числе и активатора по поверхности образца. При изучении спектральных характеристик установлено, что максимальная интенсивность свечения наблюдается при длине волны $\lambda_{\text{изл.}} = 546\text{ нм}$ ($\lambda_{\text{возб.}} = 260\text{ нм}$), что соответствует зеленой области спектра (рис.).

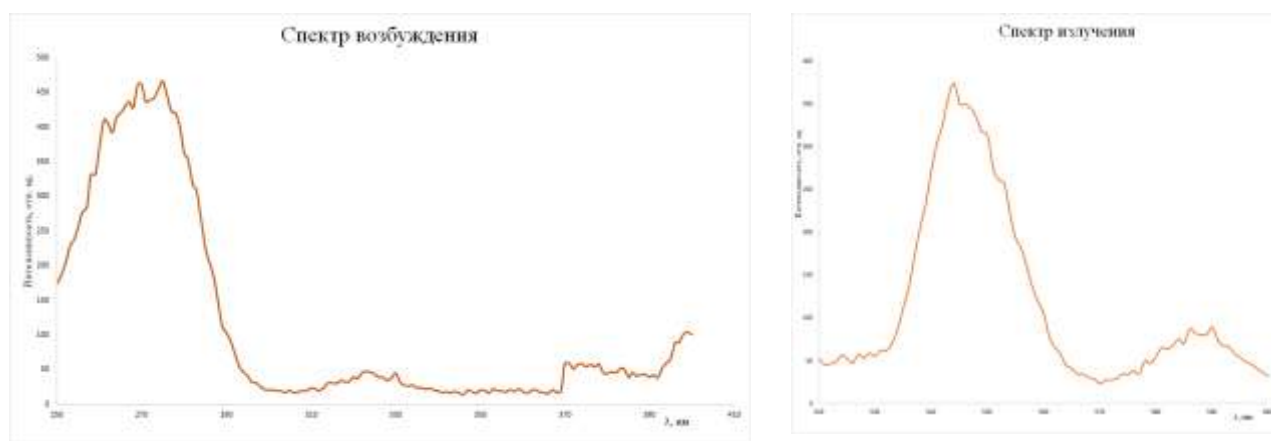


Рис. Люминесцентные характеристики $Y_{2,8}Tb_{0,2}Al_5O_{12}$

Таким образом, алюмоиттриевый гранат, легированный тербием, был успешно получен золь-гель методом. Синтезированный нанопорошок характеризуется интенсивным зеленым свечением при $\lambda_{\text{изл.}} = 546\text{ нм}$ ($\lambda_{\text{возб.}} = 260\text{ нм}$).

Список литературы

1. Шилова О.А. Золь-гель технология микро- и нанокompозитов: учеб. Пособие. Спб : Издательство «Лань», 2013. 290 с.
2. Potdevin A., Chadeyron G., Boyer D., Mahiou R. Sol-gel elaboration and characterization of YAG: Tb³⁺ powdered phosphors Journal of Materials Science. 2006. №41 С. 2201–2208.

УДК 544.478.02

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ Ag-CeO₂/SBA-15
SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF Ag-CeO₂/SBA-15 CATALYSTS****Таратайко А.В.¹, Михеева Н.Н.¹, Ларичев Ю.В.², Мамонтов Г.В.¹
Taratayko A.V.¹, Mikheeva N.N.¹, Larichev Yu.V.², Mamontov G.V.¹**¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия²Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

e-mail: grigoriyamamontov@mail.ru

The interest in Ag-CeO₂ catalysts for catalysis and photocatalysis is due to high catalytic activity, regeneration feasibility, relatively low cost, and environmental safety. Mesoporous silica SBA-15 is considered as a prospective support due to high surface area and pore volume. The series of Ag/SBA-15, CeO₂/SBA-15, and Ag-CeO₂/SBA-15 was synthesized by wetness impregnation of SBA-15 that had been obtained by template synthesis using Pluronic P-123 triblock copolymer. Catalysts were investigated by low temperature nitrogen adsorption, UV-vis DRS, TPR-H₂, and SAXS. The research represented that combination of citric acid doping, application of SBA-15 pores as nanoreactors, and stabilizing properties of triblock copolymer allows to synthesize highly active silver and ceria particles smaller than 5 nm, uniformly distributed in ordered mesoporous matrix of SBA-15.

Гетерогенные катализаторы на основе благородных металлов (Au, Pt, Pd, Ag и др.) имеют большое значение во многих областях промышленности: нефтеперерабатывающей, химической, фармацевтической, полимерной промышленности, а также в автомобиле- и машиностроении в качестве систем, применяющихся как в процессах синтеза, так и в установках для очистки воздуха от токсичных веществ [1]. Большой интерес к Ag-содержащим катализаторам в химическом производстве и «зеленой» химии, помимо их относительно низкой стоимости, обусловлен способностью низкотемпературной активации молекулярного кислорода высокодисперсными частицами серебра [1] и возможностью увеличения их активности при контакте с полупроводниками или оксидами переходных металлов [2]. В связи с этим, к перспективным системам в окислительном катализе и фотокатализе можно отнести Ag-CeO₂ катализаторы. Недостатком данной системы является относительно невысокая удельная поверхность, что требует дополнительной стабилизации системы на первичном носителе, например, SiO₂. В качестве перспективного носителя рассматривается SBA-15, мезопористый оксид кремния, обладающий высокой удельной поверхностью [3]. Целью данной работы стало получение системы Ag-CeO₂/SBA-15, проведение исследования свойств системы и изучение ее каталитической активности.

SBA-15 был получен темплатным синтезом. В качестве темплата был использован триблоксополимер Pluronic P-123 (BASF, Германия). Серебро- и церийсодержащие катализаторы (Ag/SBA-15, CeO₂/SBA-15, Ag-CeO₂/SBA-15) получены методом пропитки по влагоемкости гибридного материала P-123@SBA-15. Для этого использованы водные растворы AgNO₃ и/или Ce(NO₃)₃·6H₂O с добавкой лимонной кислоты (Mⁿ⁺: H₃Cit = 1:1). Расчетное содержание Ag и CeO₂ в полученных образцах составило 5 и 10 % мас., соответственно. Синтезированные образцы исследовали методами адсорбции азота при температуре -196 °C (анализатор 3Flex, Micromeritics, USA), УФ – видимой спектроскопии (Cary-100), температурно-программированного восстановления (ТПВ) (ChemiSorb 2750, Micromeritics, USA) и методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР).

Методом низкотемпературной адсорбции азота было проведено исследование текстуры синтезированных образцов. Форма изотерм сорбции (рис. а) и положение петли гистерезиса в области относительных давлений 0,6–0,72 подтверждает получение материала SBA-15 с упорядоченной структурой цилиндрических пор диаметром 5,5–7,8 нм (рис. б). Полученные образцы имеют высокую удельную поверхность (594–754 м²/г, Таблица) и объем пор 0,86–1,04 см³/г. При введении активных компонентов наблюдается малое снижение удельной поверхности и объема пор, распределение пор по размерам практически не изменяется, что

указывает на формирование частиц Ag и CeO₂ малого размера, распределенных в порах SBA-15.

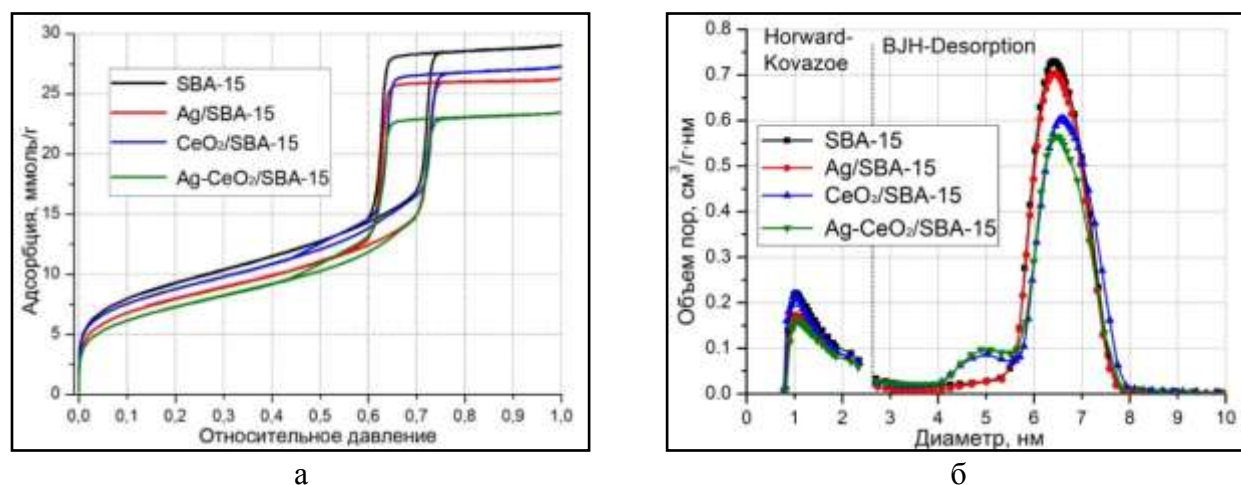


Рис. Данные низкотемпературной адсорбции азота для синтезированных образцов: а – изотермы адсорбции-десорбции азота, б – распределения пор по размерам

Таблица

Текстульные характеристики образцов

Образец	S _{уд} (BET), м ² /г	V _{пор} (BJH Desorption), см ³ /г	Диаметр пор (BJH Desorption), нм
SBA-15	754	1,04	6,29
Ag/SBA-15	646	0,95	6,38
CeO ₂ /SBA-15	710	0,97	6,28
Ag-CeO ₂ /SBA-15	594	0,86	6,08

Методом МУРР показано, что в структуре SBA-15 формируются частицы серебра размером, преимущественно, менее 5 нм и частицы CeO₂ размером менее 2 нм. Методом ТПВ подтверждено формирование на поверхности SBA-15 частиц CeO₂ малого размера с долей легко восстанавливаемого поверхностного оксида церия 83 %. Для образца Ag-CeO₂/SBA-15 наблюдается совместное восстановление окисленных форм серебра и поверхности частиц оксида церия, что указывает на их контактное взаимодействие. Методом УФ-Вид спектроскопии по наличию красного сдвига плазмонного поглощения серебра также подтверждено взаимодействие между частицами серебра и оксида церия в этом образце.

Таким образом, показано, что использование мезопористого упорядоченного оксида кремния SBA-15 в качестве носителя, а также стабилизирующая роль лимонной кислоты и триблоксополимера позволяют получать частицы Ag и CeO₂ размером менее 5 нм. Методами ТПВ и УФ-Вид спектроскопии показано, что при их совместном нанесении наблюдается формирование межфазной границы Ag-CeO₂. Это может приводить к росту активности в окислительно-восстановительных каталитических процессах за счёт кооперации активных центров серебра и оксида церия, а также в фотокаталитических процессах под действием видимого света за счёт электронного взаимодействия между наночастицами серебра и CeO₂, являющегося полупроводником n-типа.

Список литературы

1. Muroi T. Role of Precious Metal Catalysts // Noble Metals / Dr. Y.-H. Su (Ed.). InTech. 2012. P. 301-334.
2. Wen C., Yin A., Dai W.-L. Recent advances in silver-based heterogeneous catalysts for green chemistry processes // Applied Catalysis B: Environmental. 2014. №160–161. P. 730–741.
3. Meynen V., Cool P., Vansant E.F. Verified syntheses of mesoporous materials // Microporous and Mesoporous Materials. 2009. №125. P. 170–223.

УДК 546.27.28.67

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТЕКЛА КАК КОМПОНЕНТА МЕТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПАСТ ДЛЯ АЛЮМОНИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ USING GLASS AS A COMPONENT OF METALLIZATION PASTES FOR ALUMINUM NITRIDE CERAMICS

Тарновский Р.В., Дитц А.А.
Tarnovskiy R.V., Ditts A.A.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
e-mail: tarnovskiy@tpu.ru

Ceramics based on aluminum nitride is a perspective material used in electronics as housings and substrates. More than 90 % of aluminum nitride ceramics market are presented by metallized ceramic products, therefore it is necessary to develop metallization pastes intended for ceramics based on aluminum nitride.

In this article are presented results of research of different glass compositions for possibility of their application in metallization pastes intended for aluminum nitride ceramics.

Введение. Одним из востребованных сегментов рынка в соответствии с мировыми тенденциями развития является электроника и электротехника (керамические элементы для электронной промышленности, в том числе для теплонагруженных элементов полупроводниковых приборов, мощных светодиодов; изоляторы различного применения для электротехники и энергетики). Одним из перспективных направлений является производство высокотеплопроводных материалов и изделий на основе нитрида алюминия. Нитрид алюминия обладает рядом уникальных свойств по сравнению с другими материалами, применяемыми в микроэлектронике [1]. Применение нитрида алюминия в качестве основы при изготовлении мощных светодиодов требует нанесение на него токопроводящих паст. Разработанные в большом количестве низкотемпературные серебросодержащие пасты рассчитаны на оксидные материалы, и поэтому имеют низкую адгезию к нитриду. Увеличить адгезию металлизационных паст к нитриду алюминия можно за счет введения в их состав стеклосвязки [2], которая бы хорошо смачивала нитрид алюминия при низких температурах.

Цель данной работы: разработать состав стеклосвязки, смачивающий нитрид алюминия в диапазоне температур до 1000 °С.

Эксперимент. В работе были использованы образцы в виде дисков из нитрида алюминия, спеченные до относительной плотности более 98%. Диски подвергали шлифованию и очистке. Поверхности очищали от органических загрязнений в изопропиловом спирте и от воды отжигом при температуре 600 °С. Для определения угла смачивания была собрана установка, принципиальная схема которой представлена на рис. 1.

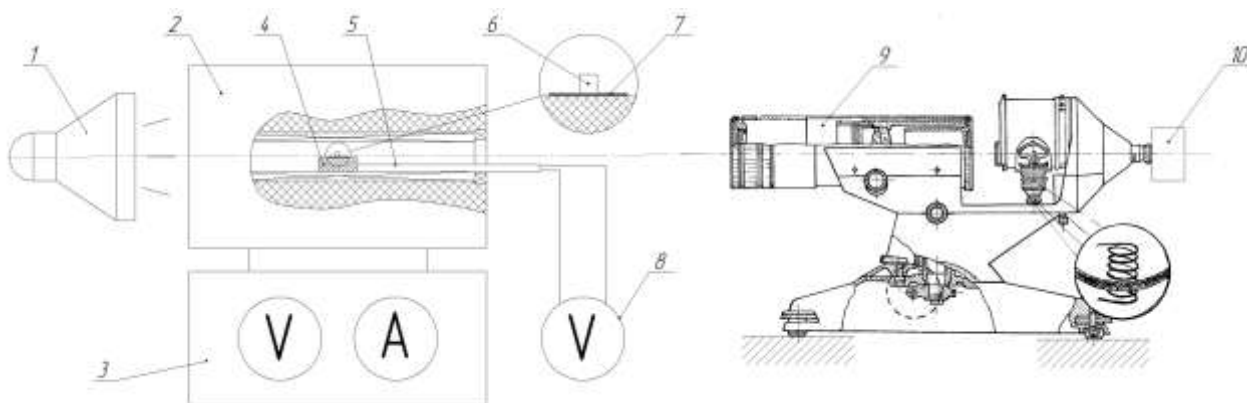


Рис. 1. Принципиальная схема установки

Установка состоит из: 1 осветительной системы; 2 – трубчатой печи с регулируемой скоростью нагрева; 3 – системы контроля и управления нагревом; 4 – подставки для образцов; 5, 8 – термопары для контроля температуры образца; 6 – образца стекла; 7 – подложки (диска) из AlN; 9 – оптической системы; 10 – цифровой камеры с выводом изображения на дисплей компьютера.

Исследуемое стекло прессовалось в виде цилиндров диаметром 3 мм, высотой 5-6 мм. Для прессования не применяли органических связок. После установки образца в печи ее начинали греть со скоростью от 7 до 10 °С/мин. При достижении температуры 600 °С образец начинали фотографировать через каждые 10 °С. Обработку снимков вели в программном обеспечении поставляемом с цифровой камерой «Микро-Анализ Pro». 4 – 5

Для работы были выбраны стёкла в системе $V_2O_5-SiO_2-Na_2O$, обеспечивающие низкие температуры варки и размягчения. Их составы представлены в таблице 1.

Таблица 1

Соотношения компонентов в рассматриваемых стёклах

Шифр	Содержание компонентов, мол. %							Сумма
	Na ₂ O	CaO	V ₂ O ₅	SiO ₂	V ₂ O ₅	K ₂ O	PbO	
а	20	5	10	65	–	–	–	100
б	20	5	10	55	10	–	–	100
в	10	5	10	65	–	10	–	100
г	20	5	10	55	–	–	10	100
д	10	5	10	75	–	–	–	100

Для выбранных составов были выполнены расчеты свойств в специализированной программе SciGlass. Особенно важным из них является зависимость вязкости от температуры. Результаты расчета представлены на рис. 2.

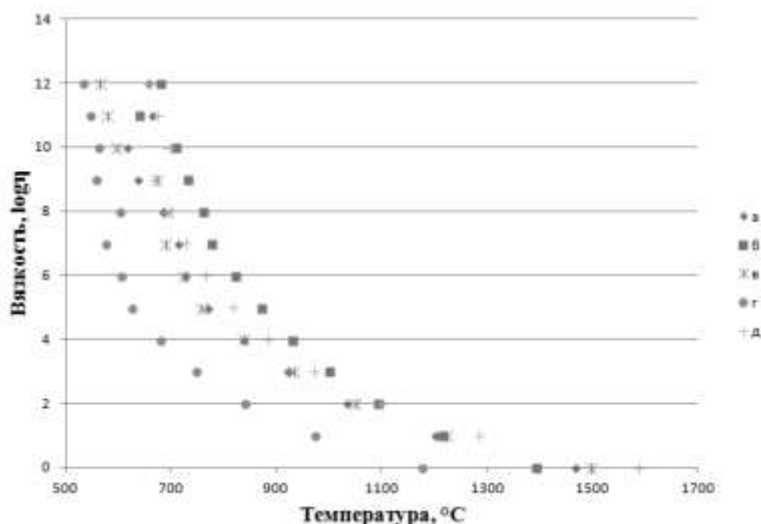


Рис. 2. Зависимость вязкости от температуры

Из расчетных данных видно, что наименее тугоплавким является состав «г», содержащий PbO, а наиболее тугоплавким – состав «б», содержащий V₂O₅.

Стекла предложенных составов были «сварены», после чего их измельчали до полного прохождения через сито с размером ячейки 63 мкм. Из порошка стекла прессовали образцы в виде цилиндров с соотношением диаметр/высота = 1/2. На рисунках 3, 4 представлены фотографии образца при разной температуре и данные определения улов смачивания.



Рис. 3. Фотографии образца стекла состава «г» при температурах 600 и 860 °С

Таблица 2

Изображения образцов стекла, смачивающих шлифованные и нешлифованные образцы нитрида алюминия при разных температурах

		600	700	800	900	1000	1100	1200
а	Шлиф.							-
	Нешлиф.							
б	Шлиф.						-	-
	Нешлиф.							
в	Шлиф.							
	Нешлиф.							
г	Шлиф.				-	-	-	-
	Нешлиф.						-	-
д	Шлиф.							
	Нешлиф.							

В табл. 2 приведены снимки образцов стекла при разных температурах на шлифованных и нешлифованных дисках. В данной таблице можно проследить процесс растекания каждого образца по подложке из нитрида алюминия, а также наглядно убедиться в том, что практически во всех случаях шлифованные образцы нитрида алюминия смачиваются стеклом лучше, чем нешлифованные. Это связано, по всей видимости, с образованием воздушных карманов на поверхности нешлифованных образцов, снижающих смачиваемость.

Также следует отметить, что, вопреки расчётным данным, на практике самым тугоплавким стеклом оказалось стекло состава «д».

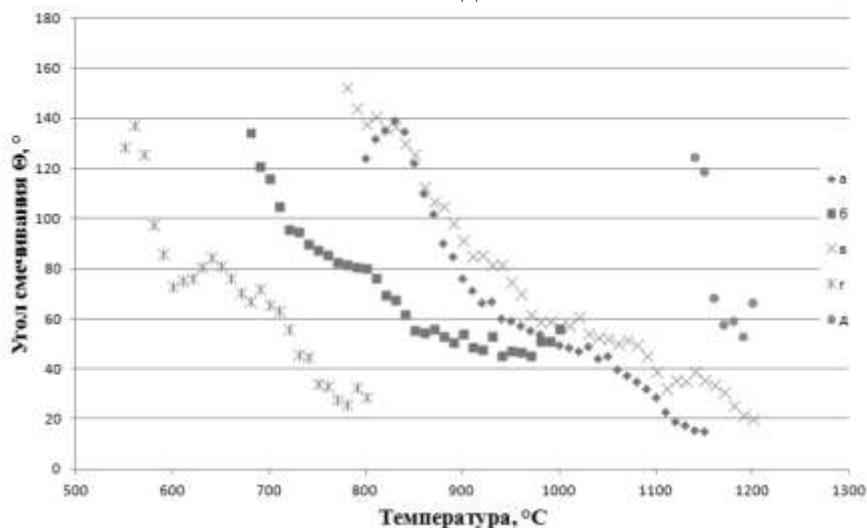


Рис. 4. Зависимость угла смачивания нитрида алюминия от температуры

На рис. 4 представлены графики зависимостей угла смачивания шлифованных образцов нитрида алюминия от температуры. Можно заметить, что эти зависимости имеют схожий характер. Сначала наблюдается максимум, когда капля приобретает шарообразную форму, затем капля начинает растекаться, и угол смачивания уменьшается. Далее наблюдается перегиб, связанный со вспениванием стекла: сначала объём капли увеличивается, затем стекло начинает осветляться и пена оседает. Далее угол смачивания стремится к нулю.

Для дальнейших исследований было решено выбирать составы стёкол только для металлизационных паст на основе серебра. В качестве основы для исследуемых составов стёкол был выбран боросиликатный состав вида (45 %_{мол} SiO₂; 20 %_{мол} B₂O₃; 5 %_{мол} CaO; 20 %_{мол} Na₂O (Li₂O); 10 %_{мол} Me_mO_n), так как именно боросиликатные стёкла, как правило, используются для создания прочного спая между металлом и керамикой, а также отличаются высокой адгезией к нитриду алюминия.

В соответствии с задачами исследования, было решено разделить исследуемые составы на две группы:

- 1) Стёкла, взаимодействующие с нитридом алюминия;
- 2) Стёкла, не взаимодействующие с нитридом алюминия.

В связи с этим, в основе для стёкол, не взаимодействующих с нитридом алюминия, было решено оксид натрия Na₂O заменить на оксид лития Li₂O, поскольку Na₂O относится к оксидам, взаимодействующим с нитридом алюминия.

В качестве модификаторов для стёкол, взаимодействующих с нитридом алюминия, были выбраны оксиды K₂O, Cu₂O, CuO, PbO, NiO, CdO, CoO, FeO, ZnO, Cr₂O₃, Sb₂O₃, As₂O₃, Bi₂O₃, V₂O₅, MoO₃, так как значения ΔG₀ для реакций данных оксидов с нитридом алюминия в интервале температур от 0 до 1400 °C отрицательны. Следовательно, данные оксиды относятся к оксидам, взаимодействующим с нитридом алюминия.

В качестве модификаторов для стёкол, не взаимодействующих с нитридом алюминия,

были выбраны не взаимодействующие с нитридом алюминия оксиды: BaO, SrO, MgO, BeO, Al₂O₃, TiO₂, SnO₂.

Также были проведены расчёты свойств стёкол выбранных составов с помощью программы SciGlass. Результаты расчётов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Расчётные свойства стёкол выбранных составов

Основа	Модификатор (10%мол)	Температура размягчения T _f , °C	КТР α, K ⁻¹	Диэлектрическая проницаемость ε, Тл	Поверхностное натяжение при T= T _f σ, Н/м	Плотность ρ, г/см ³
45% _{мол} SiO ₂ ; 20% _{мол} B ₂ O ₃ ; 5% _{мол} CaO; 20% _{мол} Na ₂ O	Na ₂ O	765,6	1,31E-05	7,572	0,2285	2,548
	K ₂ O	785,4	1,39E-05	7,772	0,2163	2,532
	Cu ₂ O	755,7	9,13E-06	?	0,2185	2,742
	CuO	801,6	1,06E-05	6,732	0,2414	2,682
	PbO	795,7	1,09E-05	7,492	0,2239	3,213
	NiO	816,5	1,00E-05	7,062	0,2386	2,713
	CdO	845,7	1,08E-05	7,362	0,2436	2,895
	CoO	816,4	1,00E-05	7,012	0,2386	2,691
	FeO	816	1,10E-05	7,312	0,2376	2,688
	ZnO	830,5	1,03E-05	6,912	0,241	2,68
	Cr ₂ O ₃	938,7	9,47E-06	?	0,2569	2,68
	Sb ₂ O ₃	771,7	1,11E-05	7,062	0,233	3,003
	As ₂ O ₃	772,2	1,28E-05	6,862-?	0,2234	2,605
	Bi ₂ O ₃	749,4	1,14E-05	8,162	0,1649	3,735
	V ₂ O ₅	1011	1,15E-05	?	0,2104	2,448
	MoO ₃	857,2	1,12E-05	?	0,2285	2,762
45% _{мол} SiO ₂ ; 20% _{мол} B ₂ O ₃ ; 5% _{мол} CaO; 20% _{мол} Li ₂ O	Li ₂ O	845,2	1,02E-05	6,582-?	0,246	845,2
	BaO	882,9	9,41E-06	7,052	0,2531	882,9
	SrO	894,5	9,29E-06	7,002	0,2547	894,5
	MgO	900,2	8,19E-06	6,422	0,2529	900,2
	BeO	900,7	8,21E-06	6,292	0,2529	900,7
	Al ₂ O ₃	1065	7,04E-06	6,222	0,2736	1065
	TiO ₂	871,2	7,02E-06	7,352	0,2404	871,2
	SnO ₂	887,3	7,56E-06	?	0,2346	887,3

Выводы. Как видно из опытных данных, представленных в табл. 2 и рис. 4, при наименьших температурах нитрид алюминия начинают смачивать стёкла составов «г» и «б», содержащие свинец и ванадий соответственно. Эти стёкла могут подойти для металлизационных паст на основе серебра, вжигаемых при температурах 800–920 °C. Стекло состава «д», начинает смачивать нитрид алюминия лишь при температурах порядка 1150 °C и в перспективе, возможно, может быть использовано в молибден-марганцевых металлизационных пастах, вжигаемых при температурах 1200–1300 °C.

Как видно из расчётных данных, представленных в таблице 3, большинство выбранных составов стёкол подходят для металлизационных паст на основе серебра.

Список литературы

1. Косолапов А.А., Дитц А.А., Ревва И.Б., В.М. Погребенков В.М. Высокотеплопроводные материалы полученные методом прессования. Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2015. 5 с.
2. Макаров Н.А. Металлизация керамики: Учебное пособие. М. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 204. 76 с.
3. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М. : Химия, 1976. 232 с.
4. Шило А.Е. Стеклопокрытия для порошков сверхтвёрдых материалов. Киев : Наук. думка, 1988. 208 с.

УДК 519.6, 541.124/128

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА ФЕРРИТА ВИСМУТА, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ ГОЛЬМИЯ SYNTHESIS OF HOLMIUM DOPED BISMUTH FERRITE NANOPOWDER

Томина Е.В., Куркин Н.А., Мальцев С.А.

Tomina E.V., Kurkin N.A., Maltsev S.A.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

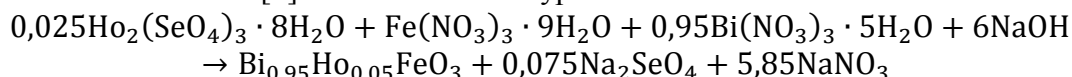
e-mail: kurkin.nik@yandex.ru

The relevance of the work is due to the fact that at present ferrites are widely used in various fields of science and technology. Purpose of work was to develop a method for the synthesis of bismuth ferrite doped with holmium ions. Results: a single-phase sample was obtained by spray pyrolysis.

Одним из перспективных направлений современного материаловедения является разработка методов синтеза, исследование состава, структуры и возможностей применения наноразмерных материалов с различными функциональными свойствами. Перспективным магнитным материалом является феррит висмута. Структура кристалла BiFeO_3 допускает существование линейного магнитоэлектрического эффекта и слабого ферромагнетизма при комнатной температуре. Однако в структуре феррита висмута присутствует спиновая циклоида с периодом 62 нм [1], сводящая слабый ферромагнетизм к нулю и препятствующая появлению линейного магнитоэлектрического эффекта. Для разрушения антиферромагнитной циклоиды необходимо изменить параметры решётки [2], что достигается введением атомов другого элемента с отличающимся ионным радиусом.

В данной работе в качестве допанта выбран гольмий, поскольку он является парамагнетиком и не будет оказывать непосредственного влияния на магнитные свойства кристалла. Это будет полезно при оценивании влияния степени деформирования связей на магнитные свойства. Согласно литературным данным [3, 4] ионы РЗЭ, в том числе и гольмий, позволяют стабилизировать BiFeO_3 .

Синтез $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}^{3+}(5\%)$ проводили двумя методами. Первый образец получали микроволновым синтезом [5] в соответствии с уравнением:



Реагенты растворяли дистиллированной воде, добавляли гидроксид натрия и воздействовали микроволновым излучением. Образовавшийся бурый нерастворимый осадок $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}^{3+}(5\%)$ промывали дистиллированной водой, отфильтровывали, высушивали на воздухе и растирали в ступке. Полученный порошок отжигали в муфельной печи в целях удаления воды и перекристаллизации.

Второй образец синтезировали методом спрей-пиролиза [2]. Для этого кристаллогидраты селената гольмия, нитрата железа и нитрата висмута в стехиометрическом соотношении, соответствующем конечному составу $\text{Bi}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{FeO}_3$, растворяли в дистиллированной воде, добавляли гидроксид натрия, переводили раствор в состояние аэрозоля, который попадал в разогретую реакционную камеру. Под действием высокой температуры происходило разложение нитратов и образование продукта.

Для исследования фазового состава образцов использовали метод рентгенофазового анализа, рентгеновский дифрактометр Empyrean B.V. с анодом Cu ($\lambda = 1,54060$ нм). Съемку проводили в интервале углов $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ с шагом 0,0200. Размер ОКР (областей когерентного рассеивания) по данным РФА рассчитывали по формуле Шеррера

На рис. приведены дифрактограммы образцов $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}^{3+}(5\%)$.

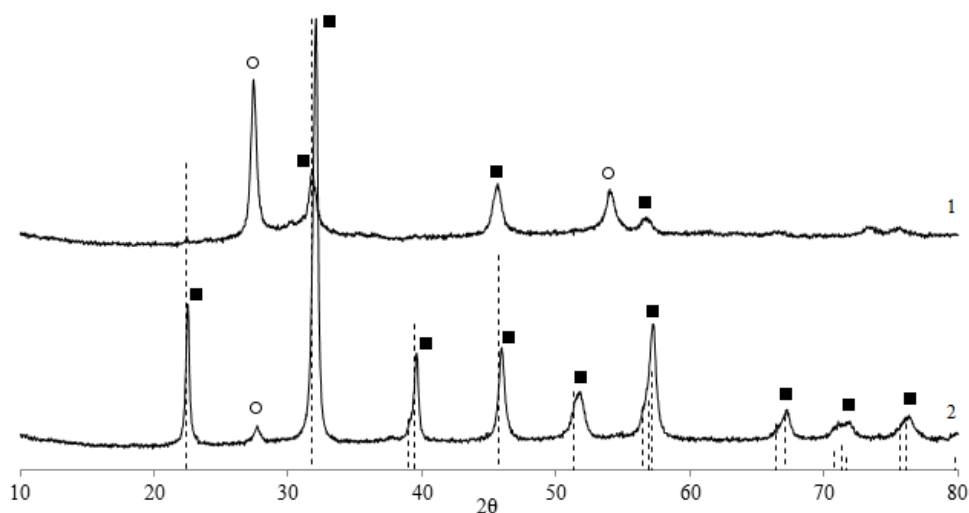


Рис. Дифрактограммы образцов $\text{BiFeO}_3:\text{Ho}^{3+}$ (5 %): 1 – синтезированный под действием микроволнового излучения, 2 – синтезированный спрей-пиролизом; ■ - BiFeO_3 , ○ – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$; пунктиром обозначена дифрактограмма эталона BiFeO_3

Образец №1, синтезированный под действием микроволнового излучения не является однофазным и содержит большое количество примесной фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Образец №2, синтезированный методом спрей-пиролиза, является практически однофазным и обладает выраженной кристалличностью. Отмечено смещение пиков на дифрактограмме образца №2 в сторону больших углов 2θ . Это говорит о том, что, в кристаллическую решётку образца, произошло встраивание атомов с меньшим, чем у висмута, ионным радиусом, т.е. атомов гольмия. ($r(\text{Bi}^{3+}) = 1,20 \text{ \AA}$, $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,67 \text{ \AA}$, $r(\text{Ho}^{3+}) = 0,86 \text{ \AA}$). Размер ОКР частиц составляет 26 нм в образце №1 и 43 нм в образце №2.

Таким образом, показана возможность синтеза, практически однофазного, нанокристаллического порошка BiFeO_3 , допированного ионами гольмия, методом спрей-пиролиза.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00354 а. Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

Список литературы

1. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // Успехи физических наук. 2012. Т. 182. №6. С. 593–620.
2. Дмитриев А.В., Владимирова Е.В., Кандауров М. В., Чуфаров А. Ю., Келлерман Д. Г. Магнитные свойства порошков $\text{BiFe}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{O}_3$, полученных методом ультразвукового спрей-пиролиза // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. №12. С. 2338–2342.
3. Uniyal P., Yadav K.L. Study of dielectric magnetic and ferroelectric properties in $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$. // Mater. Let. 2008. P. 2858–2861.
4. Nalwa K.S., Garg A., Upadhyaya A. Effect of samarium doping on the properties of solid-state synthesized multiferroic bismuth ferrite. // Mater. Let. 2008. Vol. 62. P. 878–881.
5. Томина Е.В., Иванова О.В. Микроволновый синтез ортоферрита висмута // Конденсированные среды и межфазные границы. 2017. Т. 20. №1. С. 148–155.

УДК 546.98, 546.98, 54.022

**МОСVD ПЛЕНОК ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ ИЗ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ПРЕКУРСОРОВ**
MOСVD FILMS OF PALLADIUM ALLOYS FROM HETEROMETALLIC PRECURSORS

Уркасым кызы С., Крисюк, В.В., Тургамбаева, А.Е., Мирзаева, И. В.
Urkasym kyzy S, Krisyuk V.V., Turgambaeva A.E., Mirzaeva, I.V.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: urkasymkyzy@niic.nsc.ru

Pd-alloy films are often used to develop membranes for hydrogen separation and processing. MOСVD process is developed for Pd-Cu alloy coatings from single source precursor (SSP). New heterometallic complexes are proposed as SSP to prepare thin Pd-alloy films. New volatile precursors were prepared from metal β -diketonates by cocrystallization. The obtained complexes are 1D coordination polymers of alternating molecules of copper(II) and palladium(II) complexes linked by metal-oxygen bridging bonds. The detailed studies of thermal properties of the precursor vapor and Pd-Cu alloy films (composition, morphology) was performed by a set of experimental methods and by DFT calculations. Comparison of fluorinated and non-fluorinated SSP showed how the modification of the monometallic constituents affects the thermal properties of the precursor and the metal ratio in the deposited films.

Композитные пленки, содержащие палладий, применяются в качестве мембран и катализаторов для очистки и выделения водорода. Пленки Pd, легированные одним или несколькими металлами, проявляют повышенную устойчивость к охрупчиванию и отравлению поверхности в среде промышленных газовых смесей при переработке углеводородов. Особое внимание уделяется Pd-Cu мембранам из-за их низкой стоимости и высокой стойкости к серусодержащим соединениям в газовых смесях [1]. Нами предложено получать Pd-Cu пленки из гетерометаллических прекурсоров методом химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD). Прекурсоры такого типа (single source precursor, SSP) можно получать при сокристаллизации монометаллических β -дикетонатов из органических растворителей. Для получения Pd-Cu прекурсора использовались комплексы с метокси-замещенными лигандами (R-CO-CH-CO-C(CH₃)₂OCH₃) [2]. В этой работе сравниваются два прекурсора: с нефторированным лигандом [CuL₂PdL₂] (**1**), L = ^tBuCOCHCO(CH₃)₂OCH₃ и фторсодержащий комплекс [Cu(hfa)₂Pd(L^F)₂] (**2**), hfa = гексафтороацетилацетонат, L^F = CF₃COCHCO(CH₃)₂OCH₃. Основной структурный мотив гетерокомплексов - это 1D координационный полимер, образованный из чередующихся молекул β -дикетонатов Cu(II) и Pd(II), связанных с мостиковыми связями между атомом кислорода OCH₃-групп комплекса палладия и атомом меди соседнего комплекса. Эти прекурсоры сублимируют в вакууме в виде биядерных комплексов. Основное отличие **2** в сравнении с **1** - большая летучесть, это позволяет существенно снизить температуру испарителя. Для **2** состав пленки (Pd/Cu ~1:1) не зависит от температуры осаждения в диапазоне 250–400 °С, а для **1** соотношение металлов в пленке зависит от температуры осаждения; полученные пленки отличаются низким уровнем углеродных примесей. Структурные данные и DFT расчеты показывают, что мостиковая связь Cu-O прочнее в **2** по сравнению с **1**, это приводит к стабильному составу пленок медно-палладиевого сплава, полученных из **2**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-00848а).

Список литературы

1. Zhang, K.; Way, J.D. Palladium-Copper Membranes for Hydrogen Separation // Separation and Purification Technology. 2017. 186. P.39–44.
2. V. Krisyuk, I. Baidina, A. Turgambaeva, V. Nadolinny, S. Kozlova, I. Korolkov, T. Duguet, C. Vahlas, I. Igumenov. Volatile heterobimetallic complexes from Pd^{II} and Cu^{II} β -diketonates: structure, magnetic anisotropy, and thermal properties related to the Chemical Vapor Deposition of Cu-Pd thin films // Chempluschem. 2015. 80(9). P.1457–1464.

УДК 547.673

**СИНТЕЗ И ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ПУРПУРИНА С ХЛОРАНГИДРИДАМИ ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
SYNTHESIS AND CYTOTOXICITY OF INTERACTION PRODUCTS OF PURPURIN
WITH CHLORANGIDRIDES CYCLIC CARBONIC ACIDS**

**Харламова Т.В.^{1,1}, Сейдахметова Р.Б.^{2,1}, Пралиев К.Д.¹
Kharlamova T.V.^{1,1}, Seidakhmetova R.B.^{2,1}, Praliyev K.D.¹**

¹ АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан

² Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия»,

Караганда, Республика Казахстан

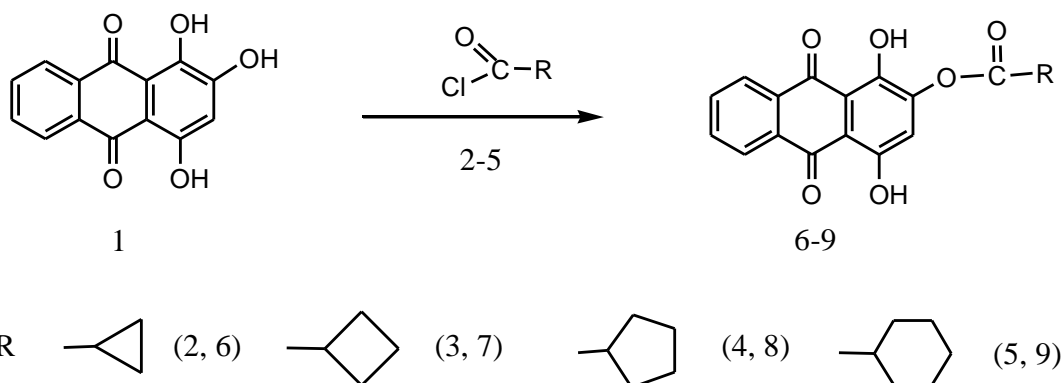
e-mail: kharlamovatv@mail.ru

Using the interaction of 1,2,4-trihydroxy-9,10-anthraquinone (purpurin) with saturated cyclic carboxylic acid chlorides, mono substituted compounds obtained by the β -hydroxyl group were characterized. The composition and structure of mono substituted compounds was confirmed by elemental analysis data, IR-, NMR ^1H spectroscopy. A study of the cytotoxicity of the derivatives obtained, which was evaluated in the survival test of larvae of marine crustaceans *Artemia salina* (Leach)

Производные 9,10-антрахинона представляют собой большую группу натуральных и синтетических хинонов имеющих большое структурное разнообразие и различие в химическом составе [1]. Актуальность работы обусловлена широким применением производных антрахинона в медицинской практике, а также их использованием в качестве исходных реагентов для синтеза физиологически активных соединений.

В качестве базовой структуры для химических превращений был использован 1,2,4-тригидроксиантрахинон (пурпурин) (1), который встречается в природе в растениях семейства *Rubia* [2]. Нами изучены некоторые превращения пурпурина (1), путем его взаимодействия с хлорангидридами циклических насыщенных карбоновых кислот (2-5) и исследована цитотоксичность полученных производных.

Для выделения монозамещенных производных (6-9) была использована колоночная хроматография. Индивидуальность полученных производных подтверждена методом ТСХ, а идентификация осуществлена по данным элементного анализа, ИК- и ЯМР ^1H -спектров.



Для ИК-спектров соединений (6-9) характерно наличие дополнительной полосы валентных колебаний карбонильной группы заместителя во 2 положении, которые наблюдаются в области $1761\text{--}1764\text{ см}^{-1}$, а в спектрах ЯМР ^1H сигнал протона β -гидроксильной группы отсутствует и обнаруживаются сигналы введенного заместителя в области $0,79\text{--}2,87\text{ м.д.}$

Для синтезированных производных получены данные по их цитотоксичности, которую оценивали в тесте выживаемости личинок морских рачков *Artemia salina* (Leach) (методика

Brine shrimp toxicity bioassay), по методике предложенной Meyer et al. [3] и McLaughlin et al. [4] с незначительной модификацией. Данная методика также применяется и для тестирования ряда природных растительных объектов для определения их цитотоксичности [5].

Тест проводили с использованием готовых образцов и их тестированием в концентрации 100 мкг/мл, 10 мкг/мл и 1 мкг/мл в 3 параллельных экспериментах. Каждый испытуемый образец и контрольные образцы переносили в различные промаркированные пробирки, в которые было выпущено около 10 активно плавающих креветок. Пробирки хранились при комнатной температуре примерно при 22 °С. Летальность наблюдалась в пределах ее диапазона активности и оценивалась после 24-часового воздействия.

Результаты тестирования цитотоксической активности образцов в отношении личинок морских рачков *Artemia salina* (Leach) в условиях культивирования *in vitro* приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Цитотоксическая активность образцов

Образцы	LD ₅₀ , мкг/мл
1	95,1
6	76,4
7	194,37
8	83,6
9	69,2
ДМСО	930,27

В результате исследования установлено, что из представленных соединений образцы 1, 6, 8, 9 проявляют умеренную цитотоксическую активность в отношении личинок морских рачков *Artemia salina* (Leach), а образец 7 не обладает цитотоксической активностью.

Работа проведена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан по договору № 83 (приложение 1.7) от 02 марта 2018 года в рамках проекта по теме: «Поиск новых лекарственных веществ на основе доступных синтетических аналогов природных производных антрахинона» (ИРН AP05131788).

Список литературы

1. Thomson R. H. Naturally Occurring Quinones III, Chapman and Hall, New York, 1987. P. 345–526.
2. Singh R., Geetanjali, Chauhan S.M.S. Chauhan 9,10-Anthraquinones, other biologically active compounds from the genus Rubia. //Chemistry and biodiversity. 2004. Vol. 1. P. 1241–1264.
3. Meyer B.N., Ferrigini R.N., Putnam J.E., Jacobsen L.B., Nichols D.E., McLaughlin J.L. Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents. // Planta Medica. 1982. Vol. 45. P. 31–35.
4. McLaughlin J.L., Chang C.J., Smith D.L. “Bench-top” bioassays for the discovery of bioactive natural products: an update. In: Rahman A. (ed) Studies in natural product chemistry. 1991. Vol 9. Elsevier, Amsterdam, P. 383–409.
5. Karchesy Y.M., Kelsey R.G., Constantine G., Karchesy J.J. Biological screening of selected Pacific Northwest forest plants using the brine shrimp (*Artemia salina*) toxicity bioassay // SpringerPlus. 2016.5:510. DOI 10.1186/s40064-016-2145-1.

УДК 54-386: [546.65.763]

**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ
ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНОАТО)ХРОМАТНЫХ(III) КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ
ЛАНТАНОИДОВ(III) С НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ
HEXA(ISOTHIOSYANATO)CHROMATE(III) OF SOME LANTHANIDE(III)
COMPLEXES WITH NICOTINIC ASID: SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURES**

**Черкасова Е.В.¹, Первухина Н.В.^{2,3}, Куратьева Н.В.^{2,3}, Черкасова Т.Г.¹
Cherkasova E.V.¹, Pervukhina N.V.^{2,3}, Kuratieva N.V.^{2,3}, Cherkasova T.G.¹**

¹Кузбасский государственный технический университет, Кемерово, Россия

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

³Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

Новосибирск, Россия

e-mail: cherkasovaliza@mail.ru

The double complex compounds - hexa(isothiocyanato)chromates (III) of lanthanide (III) complexes with nicotinic acid $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}$, $n=1,5$; $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}$, Gd , Tb , $n = 2$) – were produced from the aqueous solutions by means of direct synthesis. The substances are studied by the spectroscopic method; their crystal structure is determined. It is found that all the complexes are of island ionic type. The nicotinic acid compositions crystallize in the monoclinic system, space group $C2/c$. The complexes have reversible heat-sensitive properties and can serve as the chemical sensors in the temperature-sensitive devices that are used for visual inspection of the thermal regime in various technological processes.

Исследования, связанные с получением функциональных материалов из соединений-предшественников, в том числе гибридных неорганических - органических веществ, интенсивно развиваются. Для развития новых, в том числе нанотехнологий, необходимо проведение планомерных фундаментальных исследований, связанных с получением, изучением строения, свойств и реакционной способности новых химических соединений [1, 2]. В качестве прекурсоров большие возможности предоставляют двойные комплексные соединения (ДКС) [3]. При термолизе ДКС на воздухе получают смешанные наноразмерные оксидные порошки, терморазложение в восстановительной атмосфере водорода приводит к образованию смесей мелкодисперсных металлических порошков [4]. Оба упомянутых процесса протекают при относительно низкой температуре, что делает этот способ получения керамических наноматериалов экономически привлекательным. Полученные композитные материалы за счет синергизма могут обладать комплексом новых или улучшенных свойств по сравнению с индивидуальными веществами. Привлекательным по простоте исполнения является прямой синтез ДКС с использованием кинетически инертных анионных комплексов [5,6].

Изучена большая группа ДКС с объемным инертным гекса(изотиоцианато)хромат(III)-анионом и катионами-комплексами редкоземельных элементов(III) с никотиновой кислотой ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2$) [7,8], настоящая работа является продолжением исследований. ДКС $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{Pr}$, $n=1,5$; $\text{Ln}^{3+}=\text{Sm}$, Gd , Tb , $n=2$) получены прямым синтезом из водных растворов исходных компонентов при значениях pH , близких к нейтральному, выполнен элементный анализ. ИК – спектроскопическое исследование ДКС показало бидентатность никотиновой кислоты, находящейся в соединениях в цвиттер – ионной форме.

Определены кристаллографические характеристики ДКС. Рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристаллов комплексов показал, что в кристаллических структурах ДКС комплексный катион имеет полимерное цепочечное строение. Координационное окружение атомов металла (Pr , Sm , Gd , Tb) состоит из 8 атомов O шести молекул никотиновой кислоты и двух координированных молекул H_2O , располагающихся в вершинах искаженной квадратной антипризмы. Каждая молекула никотиновой кислоты бидентатно - мостиковая.

Противоионом полимерному катиону выступают изолированные анионы $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$. Координационный полиэдр атома Cr, состоящий из атомов N шести роданид-ионов, близок к правильному октаэдру. Полимерные цепочки комплексных катионов упаковываются одна относительно другой по закону гексагональной укладки стержней в плоскости *bc*. Пространство между цепочками заполнено островными комплексными анионами и кристаллизационными молекулами воды. Дополнительно структуры ДКС стабилизируются межмолекулярными водородными связями между кристаллизационными молекулами воды и N–H группами координированных органических лигандов.

Стерический фактор не оказывает существенного влияния на особенности кристаллических структур. В ряду гекса(изотиоцианато)хроматных(III) комплексов лантаноидов с никотиновой кислотой в их составах варьируется только содержание молекул кристаллизационной воды от 1 до 2. Ранее показано [7], что эти различия, возможно, связаны с разворотом отдельных пиридиниевых фрагментов в катионах комплексов, что, в свою очередь, приводит к сокращению всех параметров элементарных ячеек моногидратов и уменьшению их объемов по сравнению со структурами с большим содержанием кристаллизационной воды.

При исследовании термических свойств веществ обнаружен обратимый термохромный эффект: при нагревании комплексов наблюдаются изменения окраски из розовой в темно-зеленую, при охлаждении соединений восстанавливается первоначальная окраска. Термочувствительные вещества служат химическими сенсорами в термоиндикаторных устройствах, которые используются для визуального контроля теплового режима в различных технологических процессах. ДКС, обладающие яркой окраской термоперехода, пригодны для получения тонких термохромных пленок, термочувствительных красок, запрессовывания в полимерные и другие матрицы. Интересны и магнитные свойства веществ, содержащих в составе каждого комплекса по два парамагнитных иона.

Список литературы

1. Третьяков Ю.Д. Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 90–916.
2. Печенюк С.И., Домонов Д.П. Свойства двойных комплексных соединений. Журн. структ. химии. 2011. № 2. С. 419–423.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. Металлокомплексы как прекурсоры самоорганизованных нанокомпозитов. Рос. хим. журн., 2009. Т. 53. С.140–145.
4. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокомпозитов // Успехи химии, 2011. Т. 80. С. 272–285.
5. Dobrzanska L., Wrzeszcz G., Grodzicki A., Rozploch F. Synthesis and Properties of thiocyanato-bridged heteropolynuclear Chromium(III)-Copper(II) Hydroxo Complexes // Polish J. Chem. 2000. № 7. P. 1017–1021.
6. Nasir M., Rupa T.S. Thiocyanato bridged bimetallic complexes (M-SCN-Co): Synthesis, characterization and biological studies // Modern Chem. 2015. Vol. 3. P. 1–6.
7. Черкасова Е.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Т.Г. Синтез, кристаллическая структура и особенности строения гекса(изотиоцианато)хроматных(III) комплексов лантана и неодима с никотиновой кислотой // Журн. неорган. химии. 2013. № 9. С. 1165–1171.
8. Черкасова Е.В., Первухина Н.В., Багрянская И.Ю., Куратьева Н.В., Черкасова Т.Г. Синтез и кристаллические структуры гекса(изотиоцианато)хроматных(III) комплексов некоторых лантаноидов(III) иттриевой группы и европия с никотиновой кислотой // Журн. неорган. химии. 2018. № 5. С. 596–600.

УДК 678.84

**ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ
OPTICAL TRANSPARENT POLYMER MATERIALS BASED ON EPOXY RESINS**

Чигорина Т.М.

Chigorina T.M.

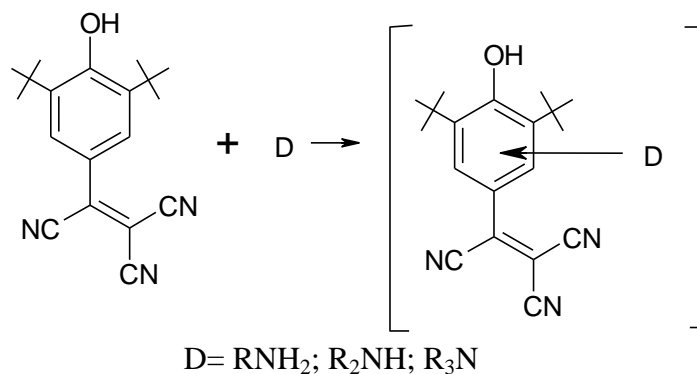
Северо-Осетинский государственный университет им. К. Л. Хетагурова, Владикавказ, Россия
E-mail: tchigorina@mail.ru

The article presents the development of the composition of an optically transparent composition based on epoxy resin (diglycidyl ether D, L camphor acid) containing a new additive derived from 2,6-dialkylphenol (4-(1,1,2-tricyanovinyl)-2,6-di-tert-butylphenol). The physicochemical properties of the compositions obtained were investigated. It has been established that long-term viability and curing of optical compositions - at a temperature not higher than 353 K provide curing agents, which include diethylenetriamine, modified butyl methacrylate or diethylene triamine. This forms an adduct, which during storage becomes a solid polymer network structure. To select the curing mode, the composition was tested for completeness of curing at 80 °C using the method of measuring the dielectric constant of the compound samples. For optically transparent compositions, stepwise curing is preferred: 20 °C – 24 hours, and "+" 80°C - 6 hours. It was established that the color of the materials being developed is due to the presence in the composites of phenoxyl radicals, for which the polymer serves as a matrix. The formation of radicals occurs at the molecular level and leads to good compatibility with the polymer matrix. The compositions obtained have a spectral characteristic of a cutting type: they are opaque in the visible region of the spectrum, but transmit radiation in the near IR region. The refractive index of the compositions obtained is $n_D = 1,68$.

Для разработки полимерных материалов (композиций) требуется исследование свойств компонентов и составов на их основе, определение параметров, которые обеспечивают необходимые свойства в процессе переработки и эксплуатации [1, 2].

Проведены исследования по созданию оптически прозрачных композиций на основе эпоксидной смолы (диглицидиловый эфир D,L-камфорной кислоты; ДГКК). Разработанные композиции имеют следующий состав: эпоксидная смола марки ДГКК - 80 весовых частей; отвердитель диэтилентриамин (ДЭТА) – 14 весовых частей; пластификатор дибутилфталат (ДФБ) - 6 весовых частей; функциональное производное 2,6-диалкилфенола [4-(1,1,2-трициановинил)-2,6-ди-трет-бутилфенол] – от 0,1 до 1 весовых частей. Проведены исследования по определению режимов отверждения, оптических характеристик разработанных материалов на основе эпоксидных смол. Замечено, чем более "жестким" является режим отверждения, тем выше оптическая плотность среды (выше интенсивность окраски). Поэтому предпочтительнее использовать ступенчатый режим отверждения: предварительную ступень проводить при меньшей температуре, а доотверждение - при большей температуре. Исследования по определению режима отверждения проводились по методу измерения диэлектрической проницаемости образцов компаунда. Разбавитель, пластификатор дибутилфталат (ДФБ) оказывает некоторое пластифицирующее действие благодаря боковым цепям, которые несколько понижают плотность поперечных связей. Это улучшает стойкость к термоудару и адгезию материала. Выбран ступенчатый режим отверждения: первоначальная выдержка при 20 °C в течение 24 часов. Для полного отверждения, обычно системы с аналогичным отвердителем дополнительно прогревают при 80 °C.

4-(1,1,2-трициановинил)-2,6-ди-трет-бутилфенол содержит в *para*-положении сильные электроотрицательные группы. При взаимодействии даже со слабыми нуклеофилами происходит образование свободных феноксильных радикалов. Это свойство было использовано для получения окрашенных оптически прозрачных эпоксидных композиций, отверждаемых в присутствии полиаминов. Трициановинилфенол – сильный акцептор, амины – доноры электронов. Образование такого комплекса с переносом заряда и обуславливает окраску в матрице полимера из эпоксидных смол, отверждаемых аминами.



Синтезированные нами циановинильные производные 4,6-ди-трет.-бутил-фенолов хорошо совмещаются с компонентами эпоксидных композиций, не обесцвечиваются. Образование радикалов происходит на молекулярном уровне и приводит к хорошей совместимости с матрицей полимера [2, 3].

Разработанные и предлагаемые нами материалы на основе эпоксидных смол с добавками циановинильных производных 2,6-ди-трет.-бутилфенола могут найти применение при изготовлении клеевых и заливочных композиций в электротехнике, как связующее для производства стеклопластиковых изделий [4-6].

В ходе проведенного исследования:

- разработан новый оптически прозрачный эпоксидный композит ($n_D=1,68$);
- рассмотрены и предлагаются рецептуры эпоксидной композиции, низкотемпературного отверждения на основе диглицидилового эфира D,L – камфорной кислоты, содержащие в своем составе 4-(1,1,2-трициановинил)-2,6-ди-трет-бутилфенол.

Список литературы

1. Зубкова З.А., Стецюк М.Ф., Георгица Т.А. Модифицированные аминные отвердители эпоксидных смол и материалы на их основе. // Клеи. Герметики, технологии. 2009. №12. С. 12–17.
2. Тодосийчук Т.Т., Яровая Н.В., Менжерес Г.Я., Косянчук Л.Ф. Особенности формирования оптически-прозрачного фотоотверждаемого клея-компаунда с высоким показателем преломления. // Клеи. Герметики, технологии. 2009. №10. С. 2–8.
3. Горбунов А.И., Чигорина Т.М. Синтез радикальных красителей ряда пространственно-затрудненных фенолов //Материалы тезисов докладов XVII Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург. 2007. С. 267.
4. Чигорина Т.М. Фенилтриорганосиланы в качестве модифицирующих добавок для кремнийорганических композиций. // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2017. № 12-1. С. 5–7.
5. Чигорина Т.М. Сшивающие агенты для герметиков на основе кремнийорганических каучуков. // В сборнике: Современные проблемы гуманитарных и естественных наук. Материалы XXIX международной научно-практической конференции. Научно-информационный издательский центр «Институт стратегических исследований». 2016. С. 18–21.
6. Каболова Е.Г., Чигорина Т.М. Фотохимическая модификация полимерных композиций пространственно-затрудненными перимидинами. // В книге: Успехи синтеза и комплексообразования. Тезисы докладов I Всероссийской молодежной школы-конференции. Российский университет дружбы народов. 2016. С. 120.

УДК 543.054:546.92

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ Pt(IV) БИЛИГАНДНЫМИ
СОРБЕНТАМИ**
**REGULARITIES OF SORPTION EXTRACTION OF Pt(IV) USING BILIGAND
ADSORBENTS**

Шалда С.О., Бородина Е.В.
Shalda S.O., Borodina E.V.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
e-mail: svetlana.shalda@yandex.ru

Regularities of Pt(IV) adsorption using biligand adsorbents with mercapto- and amine groups from hydrochloric acid solutions were investigated. Extraction of Pt(IV) vs. concentration of acid, temperature and phase contact time was studied.

Для концентрирования платиновых металлов находят широкое применение химически модифицированные силикагели (ХМС) [1]. Поверхностное расположение функциональных групп ХМС обеспечивает высокие скорости установления сорбционного равновесия и легкость элюирования сорбированных элементов.

В синтезе ХМС достигнут значительный прогресс, разработано множество сорбентов для концентрирования ионов металлов, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки и их номенклатура весьма разнообразна [2]. Развитие метода сорбционного концентрирования требует постоянного расширения ассортимента сорбентов для избирательного и группового извлечения ионов металлов из растворов сложного состава.

Платиновые металлы в растворах хлороводородной кислоты существуют в виде хлорокомплексов различного состава. Наличие у билигандного сорбента двух типов функциональных групп: комплексообразующей и анионообменной предполагает возможность протекания сорбции хлорокомплексов платиновых металлов по комплексообразующему и анионообменному механизму. Целью работы является исследование закономерностей сорбционного выделения платины(IV) билигандными сорбентами на основе оксида кремния.

В качестве сорбентов использовали силикагель химически модифицированный меркапто- и аминогруппами в различном мольном соотношении. В качестве основы для синтеза использовали Silica Gel 60 фирмы Merck. В качестве модификаторов использовали 3-аминопропилтриэтоксисилан и 3-меркаптопропилтриэтоксисилан (Aldrich). Характеристики синтезированных сорбентов приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Характеристики сорбентов

Сорбент	Функциональные группы	Концентрация функциональных групп, ммоль/г
Сорбент 1	$-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$	1,41
	$-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$	0,52
Сорбент 2	$-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$	0,87
	$-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$	0,95
Сорбент 3	$-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$	0,48
	$-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$	1,20
Сорбент 4	$-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$	0,55

На рисунке представлены зависимости степени извлечения Pt(IV) от концентрации хлороводородной кислоты.

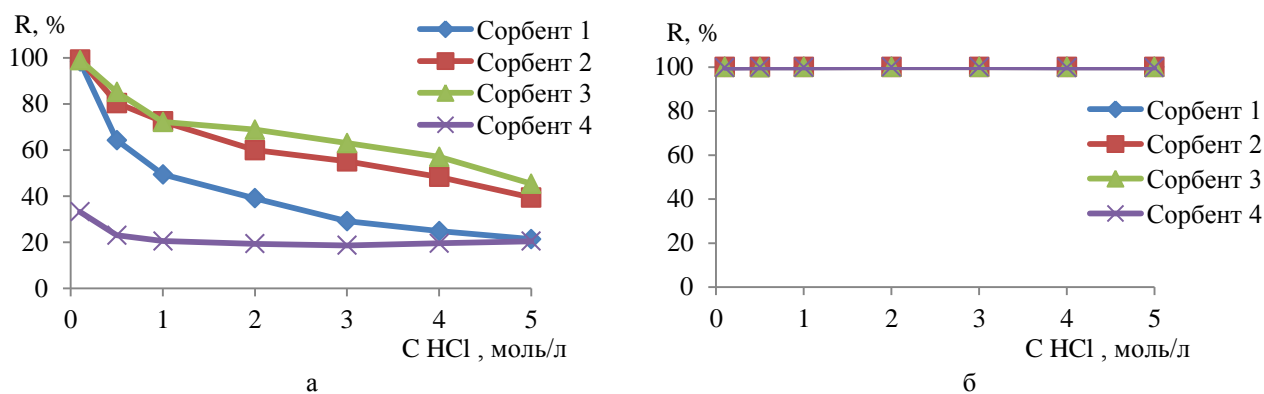


Рис. Зависимость степени извлечения платины(IV) от концентрации HCl: а – при T=20° C; б – при T=90° C

Количественное извлечение Pt(IV) при 20° C и времени контакта фаз 30 мин сорбентами, содержащими одновременно амино- и меркапторуппы, наблюдается только из 0,1 М HCl. При увеличении концентрации кислоты до 0,5 М, степень извлечения падает до 60–80%. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты до 6 М приводит к снижению степени извлечения до 20–40%. Количественного извлечения Pt(IV) сорбентом, содержащим только меркаптогруппы, при данной температуре не наблюдается во всем исследованном диапазоне концентраций кислоты. При повышении температуры до 90° C Pt(IV) количественно извлекается во всем исследованном диапазоне концентраций кислоты всеми четырьмя сорбентами.

Исследована зависимость степени извлечения Pt(IV) предложенными сорбентами из 2 М HCl при 20, 50 и 90° C от времени контакта фаз. При этом при температуре 20° C количественного извлечения платины не было достигнуто даже при времени контакта фаз 60 мин. При 50° C время достижения количественного извлечения зависело от соотношения меркапто- и аминогрупп на поверхности сорбента. Для сорбентов 1 и 2 время составило 20 мин, для сорбента 3 – 30 мин, для сорбента, содержащего только меркаптогруппы, сорбционное равновесие достигнуто не было. При температуре 90° C Pt(IV) количественно извлекалась всеми билигандными сорбентами за 15 мин, количественное извлечение при использовании сорбента 4 было достигнуто за 30 мин.

Исследованы температурные зависимости процесса сорбции Pt(IV) из 2 М раствора хлороводородной кислоты. Эксперименты проводились при T=20, 50 и 90° C. Для описания сорбции Pt(IV) из растворов хлороводородной кислоты при T=20 и 50° C лучше подходит кинетическое уравнение псевдо первого порядка.

Вероятно, извлечение Pt(IV) из растворов хлороводородной кислоты протекает за счет комплексообразования с меркаптогруппами сорбентов, а введение аминогрупп уменьшает гидрофобность меркаптосиликагеля, за счет чего улучшаются кинетические характеристики сорбции и количественное извлечение Pt(IV) достигается за меньшее время.

Список литературы

1. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др. Химия привитых поверхностных соединений. Москва : Физмалит, 2003. 592 с.
2. Lebeau B., Gaslain F., Fernandez-Martin C., Babonneau F. Organically modified ordered mesoporous siliceous solids // Ordered porous solids. 2009. P. 283–308.

УДК 519.6, 541.124/128

**ФЛИП-ФЛОП ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ НА ПЛЕНКАХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МЕТАЛЛИЗИРОВАННОГО АНОДИРОВАННОГО
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**
**FLIP-FLOP INTERFERENCE EFFECT ON FILMS OF ELECTROCHEMICALLY
METALLIZED ANODIZED ALUMINUM OXIDE**

Шелковников В.В., Васильева Н.В., Коротаев С.В.
Shelkovnikov V.V., Vasileva N.V., Korotaev S.V.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН, Новосибирск,
Россия
e-mail: vice@nioch.nsc.ru

The Flip-Flop effect was studied on the Ni/Co metalized aluminum preliminary anodized in the chromic, phosphoric and sulfuric acids. The angle dependences of the films reflection spectra were obtained. The effective reflection indexes and the films thickness were calculated using the thin film interference condition.

Анодированный оксид алюминия (АОА) способен окрашиваться в различные тона и цвета, как в ходе самого процесса анодирования, так и после него. Возможно как адсорбционное, так и интерференционное окрашивания алюминия. В последнем случае процесс происходит при электрохимическом осаждении металла в АОА определенной толщины. Ранее был получен эффект усиления интерференционного окрашивания АОА при двойном электрохимическом и химическом осаждении металлических наночастиц в поры АОА [1]. В образцах АОА, предварительно анодированных в определенных условиях в фосфорной, хромовой и серной кислотах при электрохимическом осаждении Ni/Co, нами обнаружен визуальный Флип-Флоп эффект, т.е. зависимость цвета слоя от угла наблюдения. Пластинки алюминия меняли цвет от пурпурного до зеленого в зависимости от угла падения света. Подобный эффект был получен в [2] при осаждении частиц серебра и золота на анодированную пленку оксида алюминия в щавелевой кислоте.

Целью данной работы явилось выявление влияния условий анодирования алюминия на спектральные характеристики интерференционного отражения металлизированных пленок АОА, способствующих усилению флип-флоп эффекта.

Исследовано проявление Флип-Флоп эффекта при одиночном анодировании алюминия в растворах следующих кислот при различном времени анодирования: хромовая (10-75 мин), серная (4-25 мин), фосфорная (5-45 мин) и при двойном анодировании в: серной (15 мин) - фосфорной (2-12 мин), хромовой (15 мин) - фосфорной (13-17 мин), фосфорной (15 мин) - хромовой (12 - 18 мин) кислотах с последующим электрохимическим осаждением частиц Ni/Co. Проведены измерения спектров интерференционного отражения пленок в диапазоне длин волн 235–735 нм. Спектры измеряли при углах падения света от 0° до 80° . Схема установки измерения спектров приведена на рис. 1.

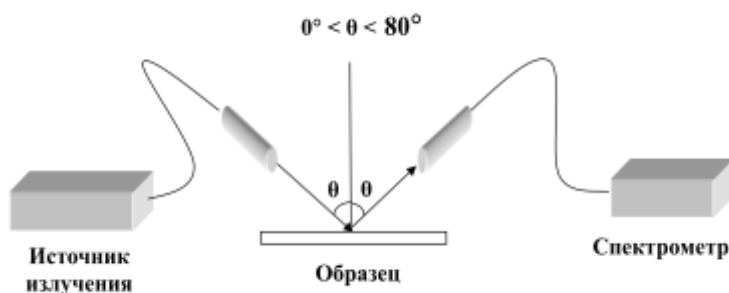


Рис. 1. Схема измерения спектров отражения

Пример изменения спектров отражения при различных углах приведен на рис. 2.

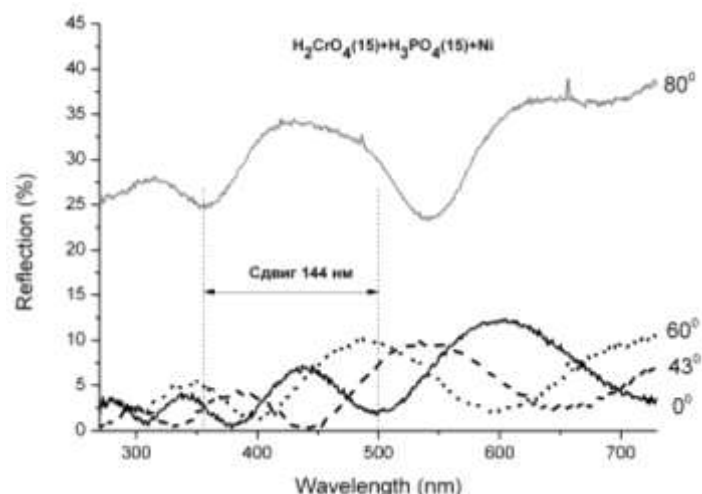


Рис. 2. Спектры отражения алюминия, анодированного в хромовой (15 мин) и фосфорной (15 мин) кислотах с последующим осаждением Ni/Co при разных углах

По снятым спектрам, используя условия интерференции света в тонкой пленке, были построены аппроксимирующие прямые и рассчитаны эффективный показатель преломления и толщины пленок (см. рис 3).

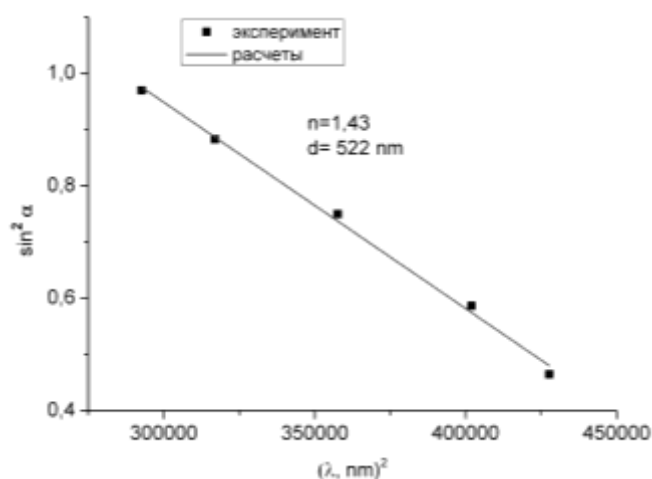


Рис. 3. Аппроксимация экспериментальных данных угловой зависимости максимума спектра отражения АОА прямой для расчета показателя преломления и толщины пленки алюминия анодированного в хромовой (15 мин) и фосфорной (15 мин) кислотах с последующим осаждением Ni/Co

Показано, что наиболее эффективно Флип-Флоп эффект проявляется при двойном анодировании в хромовой и фосфорной кислотах.

Список литературы

1. Шелковников В.В., Любас Г.А., Кортаев С.В. Усиление спектров интерференционного отражения нанопористых пленок анодированного алюминия при двойном электрохимическом и химическом осаждении металлических наночастиц // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. №2 С.160–164.
2. Yasui A., Kawaxara T., Karuppuchamy S., Tada H., Ito S. Multicolor Anodized Aluminum Film with Gold and Silver Nanorod Array// J.Jpn. Soc.Colour Mater. 2006. № 79 (15). С. 190–196.

УДК [54.056:546.26]:[631.8:581.1:635.07]

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НАНОЧАСТИЦ И
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМ В АГРОТЕХНОЛОГИЯХ
MODERN IDEAS ABOUT THE USE OF NANOPARTICLES AND SOL-GEL SYSTEMS
IN AGRO-TECHNOLOGIES**

**Шилова О.А.^{1,2}, Панова Г.Г.³, Хамова Т.В.¹, Николаев А.М.¹, Коваленко А.С.¹,
Копица Г.П.^{1,4}, Удалова О.Р.³, Аникина Л.М.³, Баранчиков А.Е.⁵, Иванов В.К.⁵
Shilova O.A.^{1,2}, Panova G.G.³, Khamova T.V.¹, Nikolaev A.M.¹, Kovalenko A.S.¹,
Kopitsa G.P.^{1,4}, Udalova O.R.³, Anikina L.M.³, Baranchikov A.E.⁵, Ivanov V.K.⁵**

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,
Санкт-Петербург, Россия

³Агрофизический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург, Россия

⁴Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова Национального
исследовательского центра «Курчатовский институт», Гатчина, Россия

⁵Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, Россия

e-mail: olgashilova@bk.ru

The prospects of the nanoparticles and sols use in agro-technologies as fertilizers, for seed presowing treatment and protection against pathogens will be analyzed. Data on the methods of their synthesis, properties and the effect on the growth characteristics of a number of crops will be presented.

Применение синтетических наночастиц в агрохимии в качестве биологически активных стимуляторов и микроудобрений является перспективной областью исследований и объектом пристального внимания учёных. Наночастицы влияют на растения сразу через несколько механизмов, и поведение наночастиц в окружающей среде регулируется очень сложными закономерностями, что приводит к необходимости изучать взаимодействие конкретных наночастиц с конкретными культурами [1, 2]. Железо играет важную роль в метаболизме растений. Возможность применения магнитных наночастиц оксидов железа в агротехнологиях стали исследовать только в последние годы [1-3]. Это тем более актуально, что недавно была подтверждена его низкая токсичность [4]. Известны полезные свойства диоксида титана как фотосенсибилизатора. Это может быть полезными и для борьбы с фитопатогенами растений [5, 6]. В то же время, именно индукция активных форм кислорода лежит в основе токсического действия наночастиц оксида титана, причем реактивность зависит не только от размеров наночастиц, но и от того, какой структурой представлен TiO₂ [6]. Несмотря на большое количество исследований по изучению токсических свойств наночастиц TiO₂, тему нельзя считать достаточно изученной. Для борьбы с фитопатогенами интерес представляют углеродные наночастицы. Авторами [7] в серии лабораторных, вегетационных и полевых экспериментов выявлено влияние аминокислотных производные фуллерена C₆₀ с метионином и треонином на повышение устойчивости растений к возбудителю корневой гнили *Cochliobolus sativus* (S. Ito & Kurib.) Drechsler ex Dastur вследствие активизации защитных систем самих растений, а не в результате прямого воздействия на фитопатогены. Перспективным направлением исследований является изучение синергетических эффектов от совместной обработки растений пестицидами и наночастицами. Была обнаружена возможность снижения пестицидной нагрузки на окружающую среду при применении производных фуллеренов в агротехнологиях возделывания ярового ячменя [7].

Практически отсутствуют в мире исследования по использованию кремнезоль для предпосевной обработки семян. Тем менее наша идея по созданию тонкой пористой

кремнеземной «оболочки» с использованием золь на основе гидролизованного тетраэтоксисилана, была нами успешно апробирована и запатентована [8]. В принципе, классический метод дражирования давно используется в агротехнологиях. В отличие от него методом золь-гель технологии можно получать существенно более тонкие не микронные, а субмикронные «оболочки», которые будут обеспечивать сохранность полезных веществ на начальных этапах развития растений и не препятствовать попаданию влаги. На рис. 1 представлены микроснимки семян пекинской капусты после обработки золь-гель системами разных составов.

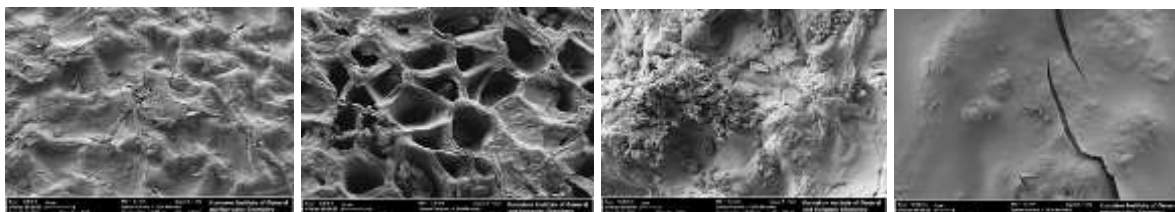


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности семян Пекинской капусты без предварительной обработки (а) и после обработки: кремнеземом (б), водной суспензией шихты детонационного наноалмаза (в); кремнеземом с добавкой шихты (г)

Наши исследования показали, что предпосевная обработка семян ярового ячменя кремнеземом, содержащем небольшие добавки диоксида титана в форме анатаза, детонационного наноалмаза или его шихты, обеспечивало усиление его фитопротекторных свойств и существенно повысило устойчивость ярового ячменя к поражению фитопатогеном – возбудителем корневой гнили *Cochliobolus sativus* (S. Ito & Kurib.) Drechsler ex Dastur. Установлено, что кремнезоль на основе гидролизованного тетраэтоксисилана с добавками макро- и микроэлементов, в том числе наночастиц TiO_2 , обеспечил наиболее гармоничное изменение для растений состава эпифитных микроорганизмов в направлении уменьшения численности грибов, в том числе потенциально патогенных, и увеличения численности функционально полезных бактерий. Полученные данные свидетельствуют о перспективности дальнейших исследований механизмов влияния наночастиц, как углеродных, так и оксидных, а также золь-гель композиций на растения с целью создания высокоэффективных нанопрепаратов для использования в растениеводстве открытого и защищенного грунта.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку (Проект РФФИ 19-13-00442).

Список литературы

1. Tripathi DK, Gaur S, Singh S, et al. An overview on manufactured nanoparticles in plants: Uptake, translocation, accumulation and phytotoxicity // Plant Physiology. Biochem. 2017. Vol. 110 (2). P. 2–12.
2. Morales-Diaz A.B., Ortega-Ortiz H., Juarez-Maldonado A., et al. Application of nanoelements in plant nutrition and its impact in ecosystems // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2017. No 8 (013001). P. 13.
3. Palmqvist N.G.M., Seisenbaeva G.A, Svedlindh P., Kessler V.G, Maghemite nanoparticles acts as nanozymes, improving growth and abiotic stress tolerance in Brassica napus // Nanosc. Res. Lett. 2017. Vol. 12 (631). Doi 10.1186/s11671-017-2404-2
4. Kuchma E.A., Zolotukhin P.V., Belanova A.A., et al. Low toxic maghemite nanoparticles for theranostic applications // Int. J. Nanomed. 2017. No12. P. 6365–6371.
5. Palmqvist N.G.M., Bejai S., Meijer J., et al. Nano titania aided clustering and adhesion of beneficial bacteria to plant roots to enhance crop growth and stress management // Sci. Rep. 2015. Vol. 5 (10146). Doi: 10.1038/srep10146.
6. Вардуні Т.В., Середя М.М., Капралова О.А. и др. Влияние наночастиц диоксида титана на рост и развитие томата (*Lycopersicon esculentum*) в культуре in vitro // Современные проблемы науки и образования. 2017. № 6. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=27318> (дата обращения: 12.11.2018).
7. Панова Г.Г., Семенов К.Н., Шилова О.А. и др. Влияние углеродных и кремнезольных наноматериалов на устойчивость ярового ячменя к поражению фитопатогенами // Агрофизика. 2018. № 3. С 48–57.
8. Патент RU 2618143. Способ предпосевной обработки семян ячменя. Шилова О.А., Хамова Т.В., Панова Г.Г., Аникина Л.М. Оpubл. 02.05.2017. Бюл. № 13.

УДК 547.235+547.7

5-(АРИЛМЕТИЛИДЕН)-2,4,6-ПИРИМИДИН-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-ТРИОНЫ В РЕАКЦИИ С ЗАМЕЩЕННЫМИ N-ОКИСЯМИ БЕНЗОНИТРИЛА
THE 5-(ARYLMETHYLIDENE)-2,4,6-PYRIMIDINE-2,4,6 (1*H*,3*H*,5*H*)-TRIONS IN REACTIONS WITH SUBSTITUTED N-OXIDES BENZONITRILE

Юртаева Е.А.¹, Лужнова С.А.¹, Тырков А.Г.²
 Yurtaeva E.A.¹, Luzhnova S.A.¹, Tyrkov A.G.²

¹Пятигорский медико-фармацевтический институт-филиал Волгоградского государственного медицинского университета, Пятигорск, Россия

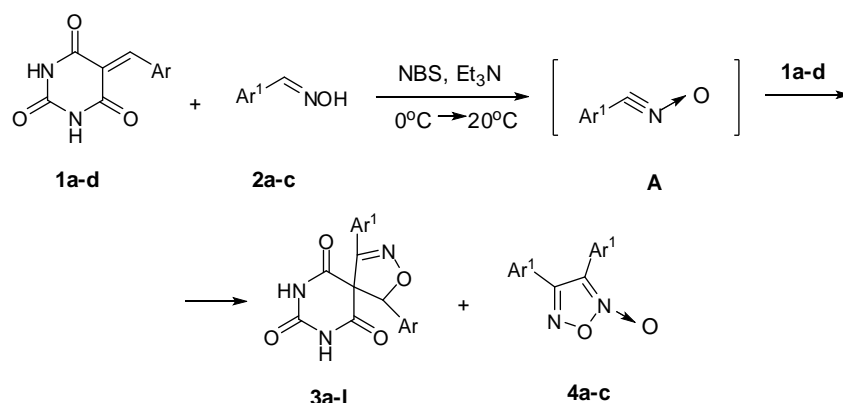
²Астраханский государственный университет, Астрахань, Россия
 e-mail: huitre_88@mail.ru

The reaction of 5-(arylmethylidene)-2,4,6-pyrimidine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trions with arencarbaldehyde oximes in the presence of NBS and triethylamine leads to the synthesis of 1,4-diaryl-2-oxa-3,7,9-triazaspiro[4.5]dec-3-ene-6,8,10-trions and 3,4-diaryl-1,2,5-oxadiazole-N-oxides.

Сведения о химических превращениях N-окисей нитрилов, полученных дегидрогалогенированием хлорбензгидроксомуовых кислот, в литературе ограничиваются реакциями 1,3-диполярного циклоприсоединения к нитроэтенам, которые завершились образованием 3,5-замещенных изоксазолинов [1]. Реакции тринитро- или этилнитрохлорацетонитрила с этими 1,3-диполями приводят к синтезу производных 5-нитрометил-1,2,4-оксадиазолов [2, 3].

Продолжая развивать исследования в этом направлении, а также с целью изучения синтетических возможностей реакции N-окисей нитрилов с диполярофильными соединениями различной природы нами исследована реакция N-окисей ароматических нитрилов с новым типом соединений - 5-(арилметилен)-2,4,6-пириимидин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-трионами (**1a-d**). N-окиси нитрилов генерированны из оксимов аренакарбальдегидов (**2a-c**) с использованием системы N-бромсукцинимид (NBS) триэтиламин.

Установлено, что взаимодействие протекает при 0-5 °C в среде ДМФА и приводит к серии ранее неизвестных 1,4-диарил-2-окса-3,7,9-триазаспиро[4.5]дек-3-ен-6,8,10-трионов (**3a-l**) с выходом 35–38 %. Дополнительно из реакционной среды выделены продукты спонтанной димеризации нитрилоксидов (**2a-c**) - 3,4-диарил-1,2,5-оксадиазол-N-оксиды (**4a-c**), выход 52–55 %.



1, Ar = Ph (**a**), 4-MeOC₆H₄ (**b**), 4-Me₂NC₆H₄ (**c**), 4-MeC₆H₄ (**d**); **2**, Ar¹ = Ph (**a**), 4-MeOC₆H₄ (**b**), 4-Me₂NC₆H₄ (**c**); **3**, Ar = Ar¹ = Ph (**a**); Ar = Ph, Ar¹ = 4-MeOC₆H₄ (**b**); Ar = Ph, Ar¹ = 4-Me₂NC₆H₄ (**c**); Ar = 4-MeOC₆H₄, Ar¹ = Ph (**d**); Ar = Ar¹ = 4-MeOC₆H₄ (**e**); Ar = 4-MeOC₆H₄, Ar¹ = 4-Me₂NC₆H₄ (**f**); Ar = 4-Me₂NC₆H₄, Ar¹ = Ph (**g**); Ar = 4-Me₂NC₆H₄, Ar¹ = 4-MeOC₆H₄ (**h**); Ar = Ar¹ = 4-Me₂NC₆H₄ (**i**); Ar = 4-MeC₆H₄, Ar¹ = Ph (**j**); Ar = 4-MeC₆H₄, Ar¹ = 4-MeOC₆H₄ (**k**); Ar = 4-MeC₆H₄, Ar¹ = 4-Me₂NC₆H₄ (**l**); **4**, Ar¹ = Ph (**a**), Ar¹ = 4-MeOC₆H₄ (**b**), Ar¹ = 4-Me₂NC₆H₄ (**c**).

Можно предположить, что в процессе взаимодействия оксимов аренкарбальдегидов (**2a-c**) в присутствии NBS и триэтиламина генерируются соответствующие интермедиатные N-окиси нитрилов (**A**). Последние, в результате реализации процесса 1,3-диполярного циклоприсоединения к молекулам диполярофила (**1a-d**) стабилизируются в замещенные 1,4-диарил-2-окса-3,7,9-триазаспиро[4.5]дек-3-ен-6,8,10-трионы (**3a-1**). Низкие выходы целевых соединений, а также образование продуктов димеризации N-окисей нитрилов можно объяснить более низкой диполярофильной активностью 2,4,6-пиримидинтрионов (**1a-d**) по сравнению с тринитроацетонитрилом или этилнитрохлорацетонитрилом. Вероятно, что процесс димеризации N-окисей нитрилов протекает независимо от присутствия в реакционной смеси 5-(арилметилен)-2,4,6-пиримидин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-трионов.

Структура полученных соединений (**3a-f**) установлена совокупным использованием методов ИК, ЯМР ¹H, ¹³C, масс-спектрометрии, а состав данными элементного анализа.

Таким образом, изученная нами реакция 5-(арилметилен)-2,4,6-пиримидин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-трионов (**1a-d**) с оксимами аренкарбальдегидов (**2a-c**) в присутствии NBS и триэтиламина открывает возможность встраивания в базовую часть молекулы соединений (**1a-d**) изоксазолинового цикла в результате реализации «one pot» процесса. Полученные соединения в перспективе могут представлять интерес в качестве потенциальных биологически активных соединений, проявляющих антибактериальную активность или выступать в качестве агониста имидазолиновых рецепторов [4, 5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 4.9288.2017БЧ.

Список литературы

1. Бараньски А., Келарев В.И. Синтез гетероциклов реакциями 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием нитроалкенов // ХГС. 1990. Т. 4. С. 435–452.
2. Ладыжникова Т.Д., Алтухов К.В., Соловьев Н.А. Реакция цианотринитрометана с окисями бензонитрила и 3-нитробензонитрила // ЖОрХ. 1986. Т. 22. С. 2618–2619.
3. Тырков А.Г., Суйханова Б.Г. Этилнитрохлорцианоацетат в реакции с окисями метоксибензонитрила // ЖОрХ. 1999. Т. 35. С. 1330–1331.
4. Граник В.Г. Основы медицинской химии. М.: Вузовская книга, 2001. 248 с.
5. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2002. 432 с.

УДК 661.183.124:549.057:66.017

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ТИТАНОСИЛИКАТОВ ГРУППЫ ИВАНЮКИТА SYNTHESIS AND APPLICATION OF IVANYUKITE-GROUP TITANOSILICATES

Яничева Н.Ю.^{1,2}, Иванюк Г.Ю.¹, Селиванова Е.А.¹, Яковенчук В.Н.¹, Николаев А.И.¹,
Житова Е.С.², Паниковровский Т.Л.¹
Yanicheva N.Yu.¹, Ivanyuk G.Yu.¹, Selivanova E.A.¹, Yakovenchuk V.N.¹, Nikolaev A.I.¹,
Zhitova E.S.², Panikorovsky T.L.¹

¹Федеральный исследовательский центр Кольский научный центр Российской академии наук, Апатиты, Россия

²Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: ianichevan@gmail.com

The synthetic analogs of the ivanyukite-group titanosilicates (SIV) are obtained. Their composition and properties are characterized. It has been found that SIV has high selectivity towards Cs⁺ and Sr²⁺. The direct calcination of SIV-(Cs,Sr) leads to the formation of the Synroc-type ceramics.

Микро- и мезопористые титаносиликаты являются перспективными материалами для селективного извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов (ЖРО) (АМ-4, IONSIV IE-911, GTS-1 и др.). Значительная часть данных материалов представлена синтетическими аналогами природных минералов, открытых в щелочных комплексах Мурманской области. Наши исследования были направлены на исследование свойств и разработку технологии синтеза титаносиликатов группы иванюкита из местного минерального сырья.

Гидротермальным способом и посредством ионного обмена получены синтетические аналоги природных титаносиликатов группы иванюкита (SIV-T, SIV-C, SIV-K, SIV-Cu), а также неизвестные в природе SIV-Cs, SIV:Nb-T и SIV:Nb-K (с содержанием Nb до 10 мас.%) [1]. Разработана технологическая схема синтеза SIV и его модификаций из сырья Мурманской области, позволяющая получать продукты при 160 °С в течение 11 часов.

Установлено, что SIV обладает высокими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к цезию и стронцию [2]. Показатель K_d ^{137}Cs на SIV сопоставим с таковым, полученным на ферроцианидных сорбентах. Величина K_d ^{90}Sr в присутствии ионов кальция составляет более 10^4 , что превышает значения для всех испытанных сорбентов. Nb-модификации SIV также обладают сорбционно-селективными характеристиками по отношению к цезию и являются более устойчивыми к воздействию кислых и сильнощелочных сред. Полученные результаты позволяют прогнозировать перспективы использования SIV в системах очистки мало- и среднесолевых технологических растворов ЖРО от радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr , а также промышленных растворов и стоков – от тяжелых, цветных и редкоземельных металлов.

Показано, что при прокаливании продуктов сорбции SIV при температурах порядка 1000 °С образуется устойчивая титанатная керамика с наибольшим из известных методов сокращением объема радиоактивного осадка – на 2–3 порядка в зависимости от активности ЖРО [3]. Образующаяся титанатная керамика устойчива к воздействию концентрированных горячих кислот и щелочей.

Список литературы

1. Яничева Н.Ю. Синтез и применение титаносиликатных сорбентов группы иванюкита для очистки жидких радиоактивных отходов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Апатиты, 2017. 23 с.
2. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Яничева Н.Ю. и др. Сорбция радионуклидов цезия и стронция на кристаллических титаносиликатах щелочных металлов // Радиохимия. 2017. Т. 59. №1. С. 59–62.
3. Бритвин С.Н., Герасимова Л.Г., Иванюк Г.Ю. и др. Применение титаносодержащих сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов с последующей консервацией радионуклидов в титанатных керамиках типа SYNROC // Химическая технология. 2015. № 4. С. 229–238.

УДК 547.563.587

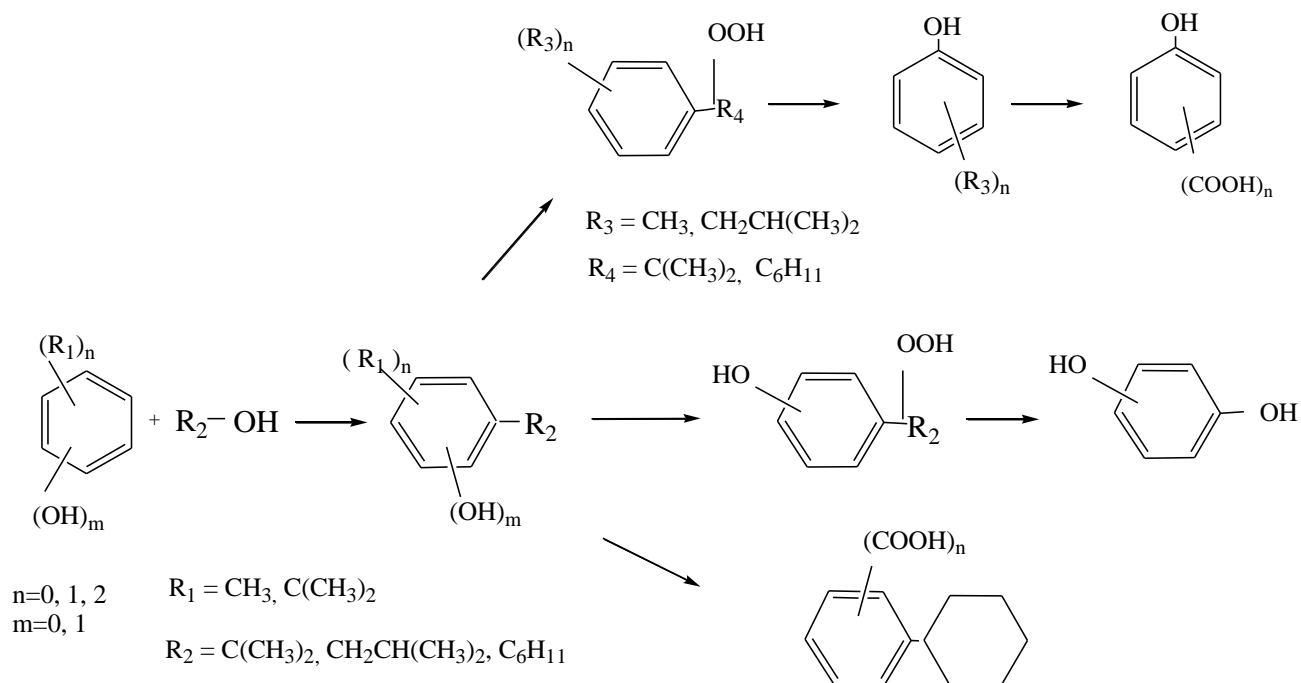
СИНТЕЗ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА НА ОСНОВЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ
SYNTHESIS OF OXYGEN-CONTAINING DERIVATIVES OF BENZENE BASED ON PETROCHEMICAL RAW MATERIALS

Яркина Е.М., Кошель Г.Н., Лебедева Н.В., Кошель С.Г., Курганова Е.А., Фролов А.С.
Yarkina E.M., Lebedeva N.V., Koshel GN, Koshel SG, Kurganova E.A., Frolov A.S.
 Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
 e-mail: koshelgn@ystu.ru

Methods for obtaining oxygen-containing benzene derivatives have been developed, systematic studies of all processes have been carried out, reaction conditions have been found that ensure high conversion of the starting materials and high yield of target products, reaction products have been isolated and identified.

Разработаны научные и прикладные аспекты приемлемых для промышленного производства процессов получения гидроксильных и карбоксильных производных бензола, которые находят широкое применение в качестве мономеров для термостойких полимеров [1], красителей, лекарственных препаратов, биологически активных веществ [2].

Характерной особенностью предложенных методов является использование доступного нефтехимического сырья - бензола, его алкильных производных, простейших фенолов и спиртов, а также применение хорошо апробированных в технологии органического синтеза процессов жидкофазного каталитического алкилирования и окисления.



Данный метод базируется на получении алкилзамещенных производных бензола, фенола и их гомологов алкилированием соответствующих углеводородов спиртом в присутствии катализаторов. В результате изучения процесса выбраны условия (алкилирующий агент, катализатор, температура, соотношение реагентов), позволяющие получать целевые алкилзамещенные производные бензола и фенола с выходом 60–70 %.

Рассмотрены пути возможных превращений синтезированных алкилзамещенных производных бензола и фенола.

1) Жидкофазное окисление алкилзамещенных производных бензола, фенола и их гомологов до гидропероксидов и их последующее кислотное разложение до соответствующих алкилфенолов и кетонов.

2) Окисление циклогексилзамещенных метилбензолов, позволяющее получить в зависимости от условий осуществления процесса метилфенолы и циклогексанон, а также циклогексилбензойные кислоты.

3) Жидкофазное каталитическое окисление метилфенолов до оксибензойных и оксифталевых кислот. Наибольший интерес среди них представляют п-оксибензойная и 5-оксиизофталеваая кислоты, которые являются перспективными мономерами в производстве новых типов жидкокристаллических и термостойких полимеров [3].

Изучены все стадии рассмотренных процессов, выбраны условия, позволяющие получать целевые продукты с максимально возможными выходами.

Список литературы

1. Волохина А.В., Годовский Ю.А., Кудрявцев Г.И. и др. Жидкокристаллические полимеры / под ред. Н.А. Плате. М. : Химия, 1988. 416 с.
2. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. М. : Наука, 2003. 556 с.
3. Хасбулатова З.С., Микитаев А.К. Сополиэфиры и блок-сополиэфиры п-оксибензойной и фталевых кислот // Журнал Пластические массы. 2012. № 5. С. 27–29.

СЕКЦИЯ 3
SECTIONS 3

**ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ МЕТОДЫ
ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО И ИСКУССТВЕННОГО СЫРЬЯ**

**HIGH PERFORMANCE AND RESOURCE SAVING METHODS FOR
PROCESSING OF NATURAL AND SYNTHETIC RAW MATERIALS**

**ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА ПРИРОДНОГО
ПРОИСХОЖДЕНИЯ**
**A DESULFURIZATION OF CRUDE OIL IN THE PRESENCE OF A CATALYST OF
NATURAL ORIGIN**

**Андриенко О.С.^{1,2}, Коботаева Н.С.^{1,3}, Скороходова Т.С.^{1,3}, Маракина Е.И.¹,
Сачков В.И.¹, Медведев Р.О.¹**
**Andrienko O.S.^{1,2}, Kobotaeva N.S.^{1,3}, Skorokhodova T.S.^{1,3}, Marakina E.I.¹,
Sachkov V.I.¹, Medvedev R.O.¹**

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

² Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

³ Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия
e-mail: vioes@mail.ru

The paper considers the process of oxidative desulfurization of crude oil using as a catalyst iron hydroxide, activated by heat treatment of 250 °C. The catalyst content in the reaction mixture was 1-2% by weight. As an oxidizer, hydrogen peroxide was used, at a molar ratio S/H₂O₂ equal to 1:10. The oxidation process was carried out at a temperature of 50 °C for 90 minutes. Extraction of oxidized sulfur-containing compounds was carried out by polar solvent with water. During the process of desulphurization, the degree of sulfur removal from oil was more than 65 %.

За последние годы по мере истощения крупнейших месторождений легкого и малосернистого углеводородного сырья значительно возросла доля добываемых и перерабатываемых тяжёлых высокосернистых нефтей и газовых конденсатов в общей добыче нефти. Вследствие этого в остатках переработки такого сырья будет расти содержание общей серы, и поэтому, сегодня во всем мире сталкиваются с определенными проблемами как при вторичной переработке нефтяных и газоконденсатных остатков, так и при их использовании в качестве топлив. В связи с возникшими потребностями удаления серосодержащих соединений, как из нефти, так и из продуктов ее переработки разработка новых методов и усовершенствование старых является весьма актуальным направлением [1].

На сегодняшний день для удаления серосодержащих соединений из нефти и нефтепродуктов широко используют окислительное обессеривание. Обессеривание существенно повышает товарные и потребительские качества нефти, снижает вредное воздействие на окружающую среду, повышает долговечность технологического оборудования для переработки нефти.

Нефтяные сульфиды подвергаются окислению различными окислителями, такими, как серная кислота, азотная кислота, персульфат калия, окислы азота, гипохлориты, надкислоты, гидропероксиды, пероксид водорода, озон и молекулярный кислород. Наиболее приемлемым и технологичным является метод, основанный на окислении сульфидов H₂O₂ и гидропероксидами в присутствии доступных катализаторов, обеспечивающих высокую селективность и скорость процесса, а также создание простой технологии получения и выделения сульфоксидов [2]. Окисление сульфидов проводят в присутствии соединений переходных металлов. Предпочтительно применение молибденовых, ванадиевых, хромовых и титановых и др. катализаторов [3]. Кроме того, в процессах окисления используют в качестве катализаторов отходы различных химических процессов. В качестве катализатора окисления углеводородов нефти применяли отходы станций водоподготовки при очистке воды от железа [4, 5]. Отходы станций водоподготовки представляют собой различные формы оксидов и оксигидроксидов железа с небольшими примесями оксидов других металлов (оксиды алюминия, кремния).

Использование отходов станций водоподготовки при очистке воды от железа в виде смеси оксигидроксидов и оксидов железа в процессе окисления серосодержащих соединений нефти представляется нам достаточно перспективным.

Цель работы заключалась в проведении процесса окислительного обессеривания высокосернистого сырья с используемого катализатора на основе соединения железа природного происхождения.

Процесс окислительного обессеривания включал следующие стадии: окисление серосодержащих соединений (СС) нефти и экстракцию окисленных серосодержащих соединений из сырья. В качестве исходного сырья использовали нефть Усинского месторождения с содержанием общей серы 1,64 %масс. Окисление осуществляли 15 %-ным раствором пероксида водорода при мольном соотношении серы сырья и окислителя S/H₂O₂ равное 1:10. В качестве катализатора использовали оксигидроксид железа – отходы станции водоочистки, термически обработанный при 250 °С. Содержание катализатора в реакционной смеси составляло 1–2%масс. Процесс окисления проводили при температуре 50 °С в течение 90 минут. Экстракцию окисленных серосодержащих соединений осуществляли полярным растворителем с водой при температуре 35–40 °С, содержание воды 10 % об. В качестве полярного растворителя использовали диметилформамид. Кратность экстракционной системы к сырью составляла 2:1.

Содержание серы в исходном и обессеренном сырье определяли методом сжигания в лампе ГОСТ 19121-73.

В ходе проведения процесса окислительного обессеривания нефти при температуре 50 °С, продолжительности 90 минут, мольном соотношении сера/окислитель 1/10 и содержании катализатора – 1–2 %масс. удалось достичь степени очистки более 65 % (остаточное содержание серы в нефти 0,56 %масс.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57817X0225.

Список литературы

1. *Папина Е.Н., Майданцев С.А., Собчинский А.И.* Технологии обессеривания высокосернистых нефтей: проблемы и перспективы// Электронный научно-практический журнал «Молодежный научный вестник». Ростов-на-Дону : Донской ГТУ, 2017. Вып. 11. С. 1–5
2. *Харлампиди Х.Э.* Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации// Соросовский образовательный журнал. 2000. №7 (6). С. 42–46
3. *Kong, L. and et al.* Oxidative Desulfurization of Organic Sulfur in Gasoline over Ag/TS-1// Energy & Fuels. 2006. No. 3 (20). P. 896–902.
4. *Di Giuseppe A. and et al.* Efficient oxidation of thiophene derivatives with homogeneous and heterogeneous MTO/H₂O₂ systems: A novel approach for oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel// Applied Catalysis B: Environmental. 2009. Vol. 89. P. 239–245.
5. *Yongchuan Dai, Y.Q.* An oxidative desulfurization method using ultrasound/Fenton's reagent for obtaining low and/or ultra-low sulfur diesel fuel// Fuel Processing Technology. 2008. No. 10 (89). P. 927–932.

УДК 66.094.37:547.821.411

**ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЙ МЕТОД СИНТЕЗА
НИКОТИНОВОЙ И ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТ
HIGHLY EFFICIENT AND RESOURCE-SAVING SYNTHESIS METHOD
OF NICOTINIC AND ISONICOTINIC ACIDS**

**Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Югай О.К., Серебрянская А.П., Курмакызы Р.,
Имангазы А.М.**

**Vorobyev P.B., Mikhailovskaya T.P., Yugay O.K., Serebryanskaya A.P., Kurmakyzy R.,
Imangazy A.M.**

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан
e-mail: tanya2855@mail.ru, yu.ok@mail.ru

The possibility of increasing the productivity of the vapor-phase catalytic oxidation of 3- and 4-methylpyridines to the corresponding pyridinecarboxylic acids, intermediates for vitamins and drugs, is considered.

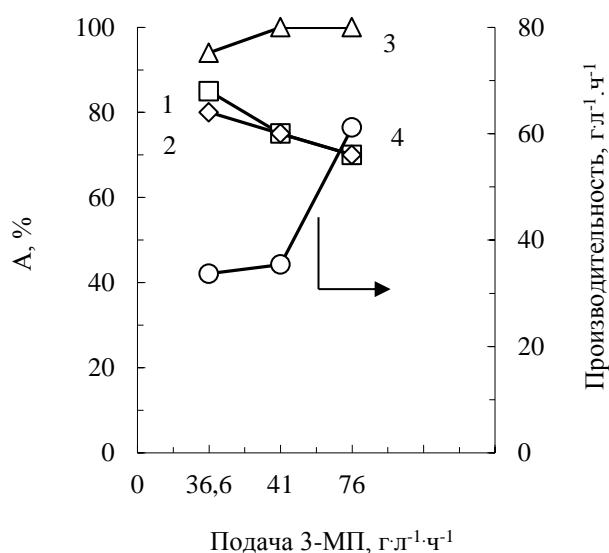
Пиридинкарбоновые кислоты и их производные обладают разнообразными физиологическими свойствами и находят широкое применение в медицине и сельском хозяйстве. Среди карбоновых кислот пиридинового ряда важное место занимает никотиновая кислота, на основе которой получают кардиамин, ферамид, никодан, этиацин, витамин РР и другие лечебные препараты [1]. Никотиновая кислота используется и при изготовлении премиксов в животноводстве. Получение никотиновой кислоты основано на жидкофазном окислении 3-метилпиридина или гидролизе нитрила никотиновой кислоты, образующегося при окислительном аммонолизе исходного 3-метилпиридина [2]. Процессы окислительной переработки 4-метилпиридина лежат в основе получения важных противотуберкулезных препаратов. Промышленное их производство было связано с выделением 4-метилпиридина из легких пиридиновых оснований в виде смеси «метилольных производных» и жидкофазным окислением ее азотной кислотой до изоникотиновой кислоты. Изоникотиновую кислоту в дальнейшем конденсировали с гидразином (до «тубазида»), а затем еще и с ванилином (до «фтивазида») [1, 3]. Процессы жидкофазного окисления имеют существенные недостатки, т.к. проводятся в аппаратах периодического действия с использованием дорогостоящего (перманганат калия) или вызывающего коррозию аппаратуры (азотная кислота) окислителя.

Разработка гетерогенно-каталитических процессов окисления 3- и 4-метилпиридинов, осуществляемая в настоящее время в АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», позволит создать новые, более эффективные, экологически чистые и безопасные методы получения пиридинкарбоновых кислот и лечебных препаратов на их основе. Реакцию проводят на установке непрерывного действия с заполненной зернистым катализатором стальной реакционной трубкой, моделирующей один элемент промышленного многотрубчатого реактора [4].

В результате проведенных работ показано преимущество прямого газофазного каталитического окисления метилпиридинов в пиридинкарбоновые кислоты. Созданы эффективные катализаторы этого процесса. Определен оптимальный состав и предложена безотходная технология приготовления катализаторов. Установлена связь между химическим строением и реакционной способностью метилпиридинов в окислении, изучен механизм промотирующего действия добавок оксидов металлов IV-VI групп Периодической системы на оксидованадиевый катализатор. Выход пиридинкарбоновых кислот достигает 75 % при полной конверсии исходного метилпиридина. Предлагаемый метод получения пиридинкарбоновых кислот прямым каталитическим окислением метилпиридинов является высокоэффективным и ресурсосберегающим методом синтеза никотиновой и

изоникотиновой кислот и может представлять интерес для создания экологически чистого и безопасного промышленного производства [5].

Важной характеристикой каталитического процесса является производительность единичного аппарата. Одним из путей повышения съема целевого продукта с единицы объема катализатора является повышение нагрузки по сырью. Для проверки такой возможности была выбрана система V_2O_5 - TiO_2 , проявившая высокую активность и селективность в процессах окисления и окислительного аммонолиза метилароматических соединений. Опыты проводили при температуре 250–350 °С и подаче исходных соединений от 36,6 до 76 г на 1 л катализатора в ч. На рисунке приведены результаты опытов по влиянию нагрузки по сырью на конверсию 3-метилпиридина, выход и селективность образования никотиновой кислоты, а также на производительность процесса при оптимальной температуре 300 °С. Аналогичную зависимость наблюдали для 4-метилпиридина. Как следует из эксперимента, увеличение подачи сырья с 36,6 до 76 г на 1 л катализатора в ч приводит к снижению конверсии исходных веществ на 7–10 % и выхода пиридинкарбоновых кислот на 5–10 %. При этом наблюдалось повышение селективности образования целевых продуктов с 94–97,5 % до 100 %. В результате съем никотиновой и изоникотиновой кислот увеличился с 33,7 до 61–65,5 г с 1 л катализатора в ч. Непрореагировавшие метилпиридины могут быть выделены из катализата и возвращены в реакцию.



Температура реакции 300 °С. Обозначение кривых (А, %): 1 – конверсия 3-метилпиридина, 2 – выход никотиновой кислоты, 3 – селективность образования никотиновой кислоты; 4 – производительность по никотиновой кислоте.

Рис. 1. Влияние подачи 3-метилпиридина на параметры парциального окисления на V-Ti-O-катализаторе

Список литературы

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Т. 2. Харьков : Торсинг, 1998. 1150 с.
2. Chuck R. Technology development in nicotinate production // Appl. Catal. A: General. 2005. Vol. 280. Issue 1. P. 75–82.
3. Преображенский Н.А., Генкин Э.И. Химия органических лекарственных веществ. Гетероциклические соединения и их аналоги. М.–Л. : Госхимиздат, 1953. 592 с.
4. Иоффе И.И., Письмен Л.М. Инженерная химия гетерогенного катализа. Л. : Химия, 1972. 464 с.
5. Vorobyev P.B., Saurambaeva L.I., Mikhailovskaya T.P. Oxidation of 3- and 4-Methylpyridines on Modified Vanadium Oxide Catalysts // Russian Journal of General Chemistry. 2013. Vol. 83. No. 5. P. 972–978.

**ПРОЦЕСС РАЗДЕЛЬНОГО ПОЛУЧЕНИЯ H₂ И СО ИЗ МЕТАНА
THE PROCESS OF SEPARATE RECEIVING H₂ AND CO FROM METHANE**

**Галанов С.И., Сидорова О.И.
Galanov S.I., Sidorova O.I.**

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: galanov@xf.tsu.ru

The possibility of receiving H₂ and CO from methane in the periodic mode about use of NiO/Al₂O₃ or NiO/SiO₂ catalysts of the promoted V₂O₅ in number of 5–20 mass percent and temperatures of 650–800 °C is shown.

Существует несколько каталитических и некаталитических способов получения СО и H₂ из метана заключающихся в высокотемпературном взаимодействии метана с окислителем содержащий кислород: O₂, H₂O, CO₂ с образованием синтез-газа [1]. Недостатком данных способов является то, что в любом случае получается смесь газов СО и H₂ в различном соотношении, для дальнейшего использования чистых водорода или монооксида углерода синтез-газ необходимо разделять на индивидуальные компоненты с использованием криогенных установок, что требует больших капитальных и эксплуатационных затрат.

Разрабатывается способ раздельного получения H₂ и СО из метана в периодическом режиме. С участием катализаторов NiO/γ-Al₂O₃ или NiO/SiO₂ промотированных V₂O₅ в количестве 5–20 массовых процентов и температурах 650–800 °C.

Первая стадия циклического процесса получение водорода и углерода из метана, которая заключается в высокотемпературном контактировании метана с катализатором с образованием углерода на катализаторе и газофазного свободного водорода по реакции (1):



После цикла наработки водорода, и продувки реактора азотом проводится вторая стадия процесса наработка СО и регенерация катализатора в качестве регенерирующего газа может быть воздух (реакция 2) или СО₂ (реакция 3):



Таким образом, возможно, получать водородсодержащий газ без СО и газ с монооксидом углерода во второй стадии, не содержащий водород, что значительно упрощает процесс очистки и выделения, как чистого водорода, так и чистого монооксида углерода. С производительностью по газам (H₂ или СО) 10–19 ммоль/мин·г·кат. Для сохранения постоянной производительности по газам и стабильной концентрации СО и H₂ в реакционных газах длительность циклов наработки должна составлять 15–20 минут.

При использовании в качестве реагента при генерации водорода метана (реакция 1), а в качестве реагента при генерации СО воздуха (реакция 2), суммарный положительный (экзотермический) тепловой эффект цикла наработки водорода и цикла наработки СО составит 8,6 ккал на один моль прореагировавшего метана. Или 2,15 ккал на 1 грамм полученного водорода и 7 грамм СО.

Список литературы

1. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М. : КРАСАНД, 2011. 640 с.

УДК 661.21, 66.061

**РАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ СЕРЫ БЕНЗОЛОМ ИЗ ШЛАМ-БИТУМА (КЕКА) - ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ
DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR EXTRACTION OF SULFUR BY BENZOL FROM SLUDGE - BITUMEN (KEK) – WASTE PRODUCTION OF SULFURIC ACID**

**Галузий Н.В.¹, Черкасова Т.Г.¹, Пронина С.Н.²
Galuziy N.V.¹, Cherkasova T.G.¹, Pronina S. N.²**

¹Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, Кемерово, Россия

²Кемеровское акционерное общество «Азот», Кемерово, Россия
e-mail: natali260277@yandex.ru

In the production of sulfuric acid using gas, lump or flake sulfur, faced with the problem of waste disposal, which is formed at the first stage of the production of acid – melting and filtration of sulfur, from the lower edge of the coil and to the bottom of the smelter. Cleaning of the monolith is carried out manually with a jackhammer, which is associated with large labor costs. And because of the high sulfur content, this waste belongs to the IV class of danger, is fire-hazardous, it is characterized by spontaneous combustion, and therefore, disposal at industrial waste landfills is not subject to. Accordingly, this leads to its accumulation and as a consequence to environmental pollution. In this work, a technology for the extraction of sulfur with benzene, as one of the ways of waste disposal (sludge-bitumen).

При производстве серной кислоты первой стадией является плавление и фильтрация с последующим сжиганием и фильтрацией комовой, газовой или чешуйчатой серы и последующим её сжиганием с образованием диоксида серы [1, 2].

Если при производстве серной кислоты из жидкой серы, за счет чистоты сырья (данное сырье уже на стадии производства подлежит очистке) отхода в плавилках не образуется, то на первой стадии производства серной кислоты из сырья по ГОСТ 127.1-93 «Сера техническая. Технические условия» - комовой, газовой или чешуйчатой серы, при плавлении и фильтрации серы в плавилках образуется монолит (отход производства) – кек серный. Содержание серы в нем варьирует от 27 % до 76 %. Данный отход, относящийся к IV классу опасности, не востребован на рынке, характеризуется способностью к самовозгоранию и запрещен к захоронению на полигонах промышленных отходов, что приводит к его накоплению и как следствию к загрязнению окружающей среды.

Одним из способов утилизации кека, в данной работе предложено направление переработки кека с получением свободной серы. Был изучен способ извлечения серы из шлам – битума методом экстракции, с последующей разработкой технологии по извлечению серы бензолом, с последующей очисткой экстрагента. Согласно литературным данным, выделение свободной серы из кека можно осуществить известными методами, которые используются при добыче самородной серы из руд: термическим, пароводяным, флотационным, экстракционным и др. [3-6]. Экстракционные методы основаны на растворении серы как органическими, так и неорганическими растворителями, учитывая специфические свойства этих растворителей. В мировой практике давно уже изучены различные способы экстракции серы из руд с помощью сероуглерода, бензина, ароматических углеводородов и т.д. В данном случае выбор возможного варианта обусловлен рядом факторов: экономичность процесса переработки, величина запасов кека, скорость его накопления (что пропорционально мощности производства серной кислоты) требуемая чистота и безопасность процесса утилизации, и многое другое.

Учитывая специфику производства на Кемеровском АО «Азот», в данной работе был выбран бензол. Помимо неплохой сероёмкости при повышенной температуре, высокой температурной зависимостью растворимости серы в бензоле, данный продукт не является дефицитными для КАО «Азот».

Технология и описание полученных результатов.

Процесс экстракционного извлечения серы из кека бензолом состоял из следующих стадий: дробление кека; экстракция серы из кека бензолом; фильтрация экстракта и осаждение серы из экстрагента; фильтрация и сушка серы; сушка остатка после экстрагирования; дистилляция бензола; узел утилизации отработанного бензола. Для проведения опытов, масса навески кека (10,00–10,64)г, степень измельчения кека (размер частиц) – до 5 мм, время экстракции – 1 час, оставались идентичны на всех этапах. Об эффективности процесса судили по выходу и чистоте серы, полученной при различных условиях извлечения из кека.

Лабораторные испытания по экстракционному извлечению серы из кека проводились в 3 этапа:

1-ый этап – соотношение сера:бензол = 1:16, 1:25, фильтрация реакционной массы от шлама при комнатной температуре и выделении серы путем отгонки растворителя.

Из полученных результатов по 1-му этапу видно, что вышеуказанные условия мало эффективны, они обеспечивают небольшую степень извлечения серы (48%) с содержанием основного вещества 99,6 %, а осадок после экстрагирования содержит значительное количество серы. Это связано с высокой температурной зависимостью растворимости серы в бензоле, что привело к кристаллизации серы в растворителе при охлаждении реакционной массы перед фильтрацией. Кроме этого, в данной серии опытов было отмечены значительные потери бензола – 30,5 %.

2-ой этап - соотношение сера:бензол = 1:25, фильтрация реакционной массы от шлама при температуре 100 °С.

На данном этапе средний выход серы составил 76,1%. Потери бензола снизились до 15,6%.

3-ий этап - соотношение сера:бензол = 1:25, 1:38 фильтрация реакционной массы от шлама при температуре (60–75) °С.

При данных условиях получены наиболее оптимальные результаты. Выход серы составил:

- при использовании бензола отогнанного из фильтрата (56–66) %;
- при 2–4 кратном использовании бензола, в среднем 80 %;
- при 2–6 кратном использовании бензола, в среднем 88 %.

При этом потери бензола в среднем составили 13 %.

Таким образом, из вышеуказанных лабораторных испытаний по извлечению серы из кека бензолом наиболее приемлемым вариантом является 3-ий этап, в котором выход серы составляет (61–88) % от содержания серы в исходной пробе. Снижение потерь бензола до 13 %. При этом состав серы по содержанию золы и органических примесей соответствует качеству сорта 9995 согласно норме ГОСТ 127.1-93. Качество извлеченной серы после многократного использования бензола (1–6 кратное на стадии экстракции) не снижается. А подобранные условия очистки шлама, позволяют добиться полного удаления из него органических примесей. Массовая доля серы составляет (5,59–11,96) %.

Список литературы

1. *Амелин А.Г.* Производство серной кислоты. Москва : Высшая школа, 1980. 245с.
2. *Бусев А.И., Симонова Л.Н.* Аналитическая химия серы. Москва : Наука, 1975. 273с.
3. *Москвин Л.Н., Царицына Л.Г.* Методы разделения и концентрированием в аналитической химии. Ленинград : Химия, 1991. 256с.
4. *Глаголева, О.Ф.* Кокс нефтяной // Мир нефтепродуктов. 2009. № 3. С.38–41.
5. *Ibrahim, H.A.* Upgrading of Syrian petroleum coke by pre-oxidation // Periodica Polytechnica-Chemical Engineering. 2011. Vol. 55. № 1. P.21–25.
6. *Javadli, R.* Desulfurization of heavy oil // Applied Petrochemical Research. 2012. Vol. 1. № 1–4. P. 3–19.

УДК 665.65

**ПРИМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ
МОДИФИКАЦИИ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
APPLICATION OF FUNCTIONALIZED COMPOUNDS FOR MODIFICATION OF OIL
DISPERSE SYSTEMS**

Грушова Е.И.

Grushova E.I.

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

e-mail: grushova.e@mail.ru

The effect of functionalized compounds containing hydroxyl, carbonyl and other functional groups on the oxidation process of the oil dispersion system, tar, and the properties of the product obtained by oxidation of the composition, the bituminous binder used in the production of asphalt concrete, was investigated.

Резкий рост автомобильного парка за последнее десятилетие и, соответственно, возросшие нагрузки на дорожное полотно обуславливают необходимость повышать качество битумного вяжущего, используемого для связывания различных минеральных материалов при получении асфальтобетонного покрытия.

Самым перспективным методом улучшения характеристик дорожных битумов является модифицирование их полимерными материалами [1]. Однако реализация этого метода приводит к удорожанию производимого битумного вяжущего за счет высокой стоимости полимерных модификаторов и увеличения энергозатрат на смешение нефтяного битума с полимером, т.к. компаундирование осуществляют при температуре 150–210 °С в течение 1,5–4 часов в зависимости от природы полимера [2]. В связи с этим поиск новых рациональных методов структурирования битумного вяжущего, обеспечивающих повышение его термостойкости, расширение интервала пластичности, увеличение эластичности, т.е. продление срока службы дорожного покрытия, является весьма актуальной задачей.

В данной работе для структурирования нефтяного битума использовали функционализированные добавки, которые вводили в нефтяной гудрон, и полученный состав подвергали окислению. Смешение компонентов осуществляли механической лопастной мешалкой при температуре 60–70 °С. В качестве функционализированных добавок использовали соединения, содержащие гидроксильные, карбоксильные и другие функциональные группы, способные участвовать в реакциях поликонденсации. Для полученных образцов битумных вяжущих определяли температуру размягчения, пенетрацию, стойкость к термоокислительному старению, вязкость, температуру хрупкости, индекс пенетрации, сцепление битума с минеральными материалами, структурно-групповой состав на основе данных ИК-спектроскопии.

Установлено, что введение в нефтяной гудрон функционализированных добавок позволяло интенсифицировать процесс получения битумного вяжущего. Например, при окислении композиции при температуре 160 °С образуется вяжущее с более высокой температурой размягчения по сравнению с битумом, полученным при окислении только нефтяного гудрона при температуре 210 °С. Это свидетельствует о том, что модификация нефтяной дисперсной системы по предлагаемому способу может обеспечить снижение энергозатрат на производство битумного вяжущего, используемого для производства асфальтобетона.

Список литературы

1. Гуреев А.А. О модификации свойств дорожных вяжущих полимерами // Мир нефтепродуктов. 2015. № 9. С. 10–13
2. Рыбанчук П.А. Проблемы производства полимерно-битумных вяжущих в дорожном строительстве // Вестник ИргТУ. 2015. №5. С. 98–105

УДК 519.6, 541.124/128

ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ С УЧАСТИЕМ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО ВОЛОКНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОДИСПЕРСНЫМ ЖЕЛЕЗОМ ORGANIC POLLUTANT DEGRADATION VIA POLYPROPYLENE FIBER MODIFIED BY NANOSCALE IRON

**Жданова М.В., Ямщиков П.С., Наумова Л.Б.
Zhdanova M.V., Iamshchikov P.S., Naumova L.B.**

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: mrriamshchikovpavel@gmail.com

Composite of nanoscale iron loaded on polypropylene fiber was prepared and used for photocatalytic degradation of water-soluble dyed organic pollutant, namely eosin, brilliant green, and rhodamine C. Photocatalytic activity has been investigated in “Phenton-like” system. The decolorization ranges between 80% and 97%, that characterized obtained composite as effective catalyst for investigated organic pollutant degradation.

Загрязнение источников водоснабжения продуктами химической промышленности, в частности органическими красителями, представляет собой серьезную экологическую проблему и отрицательно влияет на здоровье человека. К одним из эффективных методов, позволяющих разрушать органические вещества до CO_2 и H_2O , являются методы фотоокислительной деструкции с применением, например, озона, УФ-облучения, системы Фентона ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) и фото-Фентона ($\text{УФ}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), а также Фентон-подобные системы, в которых активатором пероксида водорода является другой поливалентный ион металла или композит, содержащий металл с нулевым зарядом (Al, Fe и др.) [1-3]. Во всех перечисленных системах происходит генерация $\bullet\text{OH}$ – радикалов, проявляющих высокую окислительную способность по отношению к органическим загрязнителям.

Данная работа посвящена получению композитов на основе ПП волокна и исследованию возможности их использования в процессе фотоокислительной деструкции окрашенных органических загрязнителей в условиях Фентон - подобной системы.

ПП волокно модифицировали электрофизическими способами с использованием методов ионной имплантации (ИИ) и СВЧ-облучения. В методе ИИ использовали имплантируемые ионы Fe при экспозиционной дозе $D_i = 1 \cdot 10^{16}$ ион/см², ускоряющем напряжении $U_{\text{acc}} = 20$ кВ, длительности импульса $\tau = 300$ мкс, частоте импульсов $f = 300$ Гц, рабочим давлением $p = (1 \div 2) \cdot 10^{-6}$ Торр и скоростью набора дозы $5 \cdot 10^{12}$ ион/(см²·с). В методе с использованием СВЧ-облучения наночастицы железа вводили в объем волокон с дальнейшей обработкой смеси электромагнитным облучателем мощностью 400 Вт в течение 30 минут. Таким образом были получены композиционные материалы с закрепленными наночастицами железа на поверхности полимерного волокна и проведена их характеристика: определена пористость, величина удельной поверхности, элементный состав и характер распределения металла-модификатора (Fe^0) на поверхности полимерных волокон, выявлен характер распределения кислотно-основных центров Бренстеда и Льюиса на поверхности композитов. Указанные

характеристики важны для оценки фотокаталитической активности полученных материалов при изучении окислительной деструкции органических загрязнителей в водных средах

Определение пористости и удельной поверхности композитов проводили по низкотемпературной адсорбции паров азота методом БЭТ с использованием автоматизированной сорбционной установки 3Flex производства Micromeritics (США). Элементный анализ и характер распределения металла по поверхности волокна устанавливали с помощью энергодисперсного микроанализатора Quantax 70 (Германия) и растрового электронного микроскопа HITACHI-3000. При исследовании кислотно – основных свойств поверхности композитов в широком интервале рК использовали методы рН-метрии (кинетический вариант) и индикаторный.

Исследования показали, что железосодержащие композиты имеют незначительную удельную поверхность и размер пор, неравномерное распределение металла-модификатора по поверхности волокна и, по сравнению с исходным образцом, более кислотный характер состояния поверхности.

В качестве загрязнителей исследовали водорастворимые органические красители – родамин С, эозин и бриллиантовый зеленый, концентрация которых составляла 10 мг/л. Реакцию проводили в статических условиях при перемешивании в кварцевом реакторе, куда помещали навеску композита (0,050 г), модельный раствор красителя (20,0 мл) и 0,20 мл 0,10 М H₂O₂. В качестве источника излучения применяли ртутно-кварцевую лампу типа ДРЛ (240–1100 нм) мощностью 250 Вт. Время облучения составляло 20 минут. Контроль за содержанием органического загрязнителя в исследуемых растворах осуществляли спектрофотометрически (прибор СФ-56). Степень деколоризации рассчитывали по формуле: $R, \% = \frac{C_0 - C_x}{C_0} \times 100$, где C₀, C_x – исходная и остаточная концентрация раствора красителя соответственно. Результаты представлены в таблице.

Т а б л и ц а

Степень деколоризации водорастворимых красителей с участием композитов на основе ПП волокна в условиях Фентон-подобной системы. Погрешность определения 3-5 %

Образец	Степень деколоризации красителя R, %		
	Родамин С	Бриллиантовый зеленый	Эозин
ПП волокно (СВЧ)	97	89	86
ПП волокно (ИИ)	80	85	83
Исходное ПП волокно	27	31	29

Из таблицы 1 видно, что полученные железосодержащие композиты на основе ПП волокна проявляют высокую фотокаталитическую активность по отношению к водорастворимым красителям независимо от способа модифицирования.

Таким образом, предложены методы получения композиционных материалов на основе ПП волокна с фотоактивным компонентом (Fe⁰), обладающих высокой фотокаталитической активностью в реакции окислительной деструкции водорастворимых органических красителей (бриллиантовый зеленый, родамин С, эозин).

Список литературы

1. Wadley S., Waite T.D. Fenton processes. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, Edited by Simon Parsons. IWA Publishing, 2004. P. 111– 135.
2. Alok D., Bokare., Wonyong Ch. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes // Journal of Hazardous Materials. 2014. №275 P. 121–135.
3. Yan J. et al. Enhanced Fenton-like Degradation of Trichloroethylene by Hydrogen Peroxide Activated with Nanoscale Zero Valent Iron Loaded on Biochar // Scientific Reports. 2017. №7(43051). P. 1–9.

УДК 665.75:665.666.4:665.652.86

**КРЕКИНГ ОКИСЛЕННЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ ВАКУУМНОГО
ГАЗОЙЛЯ
CRACKING OF OXIDIZED SULFUR-CONTAINING COMPONENTS OF VACUUM GAS
OIL**

Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б.

Iovik Yu.A., Krivtsov E.B.

Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

e-mail: jiuseppe@gmail.com

The influence of pre-oxidation on thermal stability of the high-molecular sulfur-containing components of vacuum gas oil from the Novokuybyshevsk refinery is researched. Data for the calculation of the oxidized sulfur compounds thermal decomposition rate of vacuum gas oil is obtained.

Ухудшение качества сырья, поступающего на нефтеперерабатывающие заводы, обуславливает интерес исследователей к разработке способов повышения глубины нефтепереработки в сочетании с эффективным сероудалением. Одним из перспективных методов из данного направления является комбинирование термического воздействия с предварительной окислительной обработкой. Предпосылками, обуславливающими необходимость подробного изучения механизмов протекающих процессов, является более высокая реакционноспособность в процессе окисления полиароматических сернистых соединений, чем тиофена и бензотиофена, наряду с общим снижением термической стабильности образующихся соответствующих сульфонов и сульфоксидов. Таким образом, подобная химическая модификация, предположительно, позволит удалять устойчивые к термообработке ароматические серосодержащие соединения вакуумных дистиллятов [1].

Цель данной работы – установление кинетических закономерностей превращений серосодержащих соединений вакуумного газойля в комбинированном термоокислительном процессе. В качестве объекта исследований выбран вакуумный газойль Новокуйбышевского НПЗ, относящийся к высокосернистым (содержание серы 2,04 % мас.).

Окисление вакуумного газойля проводили смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты при комнатной температуре, в реакторе, снабженном мешалкой (скорость перемешивания – 2500 об/мин). Продолжительность окисления составляла 30 мин для мольного соотношения $\text{So}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:2$ и 90 минут для $\text{So}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$ (на основании проведенных ранее экспериментальных исследований данные условия приняты оптимальными) [2]. Мольное отношение $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCOOH}$ составляло 3:4 [3].

Далее продукты окисления вакуумного газойля подвергали термообработке в реакторе-автоклаве в среде воздуха при температуре 500 °С. Продолжительность процесса составляла 15 и 60 мин. Вещественный состав жидких продуктов крекинга определяли согласно СТО 1246-2011. Фракционный состав определяли методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором. Содержание бензиновой и дизельной фракции определяли на основании времен удерживания n-алканов (ундекана и генэйкозана).

Определение содержания серы общей производилось в соответствии с ГОСТ Р 51947-2002. Анализ сернистых соединений проводили методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-фотометрическим детектором. Качественный состав сернистых соединений определяли путём сравнения времён удерживания индивидуальных соединений (тиофен, бензотиофен, дибензотиофен) и анализируемых компонентов.

Установлено, что предшествующее термокрекингу окисление вакуумного газойля избытком окислителя (мольное отношение $\text{S}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$) препятствует разрушению углеводородных компонентов вакуумного газойля с образованием больших количеств газов,

состоящих преимущественно из углеводородов C₁–C₄ и H₂S [таблица]. В то же время, предварительная обработка позволяет в большей степени вовлечь в процесс крекинга высокомолекулярные серосодержащие компоненты, о чем свидетельствует снижение содержания серы в жидком продукте крекинга. Содержание таких индивидуальных соединений как бензотиофен (БТ), дибензотиофен (ДБТ), а также их гомологов снижается с увеличением глубины предварительного окисления, тогда как содержание тиофена и его гомологов возрастает. Степень удаления серы составляет порядка 70 % отн. при продолжительности 60 мин, что в два раза больше по сравнению с результатом, полученном при окислении стехиометрическим количеством окислителя (S:H₂O₂ = 1:2). Реакции конденсации по маршруту смолы-асфальтены-кокс протекают медленно, о чем свидетельствует малые выходы продуктов уплотнения.

Т а б л и ц а

Материальный баланс крекинга окисленного вакуумного газойля (Т крекинга – 500 °С)

Продолжительность крекинга	Газ		Жидкий продукт				Кокс Выход, % мас
	Выход, % мас.	Выход, % мас.	Содержание, % мас.				
			S _{общ}	ΣТ ¹	ΣБТ ²	ΣДБТ ³	
Исходный газойль	–	100	2,04	отс	отс	3,484	–
Крекинг газойля							
60 мин	8,9	90,8	1,89	1,504	3,919	1,425	0,3
Окисление (S:H ₂ O ₂ = 1:2, продолжительность окисл. 30 мин), крекинг							
15 мин	5,0	95,0	1,62	0,403	4,059	0,894	0,0
60 мин	38,5	59,5	1,32	0,389	4,559	0,864	1,6
Окисление (S: H ₂ O ₂ = 1:5, продолжительность окисл. 90 мин), крекинг							
15 мин	4,5	95,1	1,20	0,643	1,254	0,792	0,4
60 мин	19,4	79,4	0,62	0,798	0,398	0,223	1,2

1-Т и его C₁–C₃ гомологи, 2-БТ и его C₁–C₆ гомологи, 3-ДБТ и его C₁–C₂ гомологи

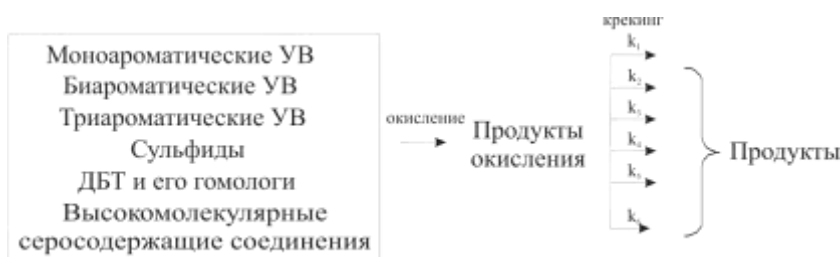


Рис. 1. Формализованная кинетическая модель превращений окисленных компонентов вакуумного газойля в ходе крекинга

На основании полученных данных предложена формализованная кинетическая модель превращений (рисунок 1), включающая стадии окисления и термообработки, компонентов вакуумного газойля. Данная модель включает следующие допущения: реакции окисления идут параллельно и не являются автокаталитическим, все реакции крекинга являются мономолекулярными. Анализ остаточных серосодержащих компонентов жидких продуктов позволит уточнить модель и рассчитать кинетические параметры крекинга окисленных сернистых соединений ($k_{эф}$, E_a).

Список литературы

1. Bhutto A.W., Abro S. et al. Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: A review // Journal of the Taiwan Institute of chemical engineers. 2016. P. 1–14.
2. Guoxian Yu et al. Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid // Energy Fuels. 2005 №1. P. 447–452.
3. Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б. и др. Особенности окислительного обессеривания вакуумного газойля // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. № 11 (329). С.52–60.

**ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДОСТУПНОГО СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО
ПОЛУОСТРОВА**

**INNOVATIVE TECHNOLOGIES OF FUNCTIONAL TITANIUM-CONTAINING
MATERIALS FROM AVAILABLE RAW MATERIAL OF THE KOLA PENINSULA**

Николаев А.И., Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Калашникова Г.О.

Nikolaev A.I., Gerasimova L.G., Maslova M.V., Kalashnikova G.O.

ЦНМ ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия

e-mail: nikol_ai@chemy.kolasc.net.ru

Functional titanium-containing materials were synthesized by the using available raw materials of the Kola Peninsula and industrial wastes. Methods for their preparation and use as tanning agents, sealants fillers, for the extraction of radionuclides, non-ferrous metals, gas separation, in catalysis were considered.

Повышение эффективности использования минерального сырья – важнейшая общегосударственная задача, приобретающая особое значение в условиях высокой интенсивности эксплуатации месторождений, которая находится в соответствии с международной концепцией устойчивого развития, основанной на основополагающем принципе рационального использования невозобновляемых сырьевых ресурсов и поиск альтернативных источников сырья. Кольский полуостров с развитой горнопромышленной отраслью является экологически неблагоприятным регионом из-за накопленных в отвалах минеральных отходов. Добывая огромное количество руды, богатой различными полезными минералами, с пользой используют лишь малую их часть. Возможность организации эффективного использования техногенных отходов показана на примере комплексного использования апатито-нефелиновой руды, в частности на использовании одного из породобразующих минералов - титанита (CaTiSiO_5), который вместе с титаномагнетитом в составе отходов сбрасывается в хвостохранилище (100 тыс.т/год по TiO_2) Это значительно больше, чем ввозится соединений титана из-за рубежа.

Говоря о возможности организации производства по переработке титанита, авторы не имеют в виду создание многотоннажного производства, например, пигментного диоксида титана. Очевидно, что такое производство будет не рентабельным, поскольку титанит относится к низко концентрированному титановому сырью. Целесообразнее получать из титанита дорогую и дефицитную продукцию функционального назначения, потребность в которой укладывается в десятки тонн. К таким продуктам относятся, например, титановые дубители кож, нетоксичность которых позволяет заменять при дублении традиционные соединения хрома, диоксид титана для получения полимерных дисперсий в виде клеев и герметиков двойного назначения, титансодержащие сорбенты широкого ассортимента и др.

Основой универсальной технологии переработки титанита является его серноокислотное разложение. При кислотности $550\text{--}600 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ и отношении измельченного титанита $\text{T}:\text{Vкислоты}=1:3\text{--}3,5$ за 10 ч выдержки суспензии при кипении удастся извлечь в раствор до 94–95 % TiO_2 . Из титансодержащего раствора кристаллизацией выделяли аммоний титанил сульфата – СТА или титанил сульфат СТМ. Образование СТА идет по реакции: $\text{TiOSO}_4(\text{ж})+(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{т})+\text{H}_2\text{O}=(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{т})$. Высаливающим реагентом служит сульфат аммония. Безаммонийную соль – СТМ получали упариванием раствора до концентрации $\text{H}_2\text{SO}_4 - 850\text{--}900 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ и выдержке при температуре $145 \text{ }^\circ\text{C}$. Полученные титановые соли, в частности СТА, известны как эффективный дубитель кож. Также СТА и СТМ использованы нами для получения других функциональных титансодержащих материалов.

С использованием СТА получен TiO_2 (рутил) – наполнитель для специальных клеев и герметиков. Технология реализуется по твердофазной схеме: термолиз СТА ($700\text{ }^\circ\text{C}$) с получением анатаза – механоактивация анатаза – термолиз активированного порошка с получением TiO_2 рутила. Экологические проблемы, присущие «жидкофазному» способу получения наполнителя при этом устраняются. Наноразмерные частицы наполнителя обеспечивают высокую степень адгезии со связующим клеев и герметиков, тем самым повышают их эксплуатационные свойства. Получен АКТ внедрения технологии получения TiO_2 (рутил) для полимерных клеев специального назначения. Работа проводилась в рамках ФЦП (ОАО «Композит» – Роскосмос)

Разработан темплатный метод синтеза кислого фосфата титана (TiP) из СТА и СТМ в присутствии структурирующего неорганического катиона – кобальта. Показано, что введение катиона с последующим его удалением химическими методами, ведет к образованию TiP состава $\text{TiO}(\text{OH})\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с узким распределением пор по размерам. Использование данного приема позволило значительно сократить многостадийность синтеза по сравнению с известными методами и впервые получить структурированный материал цеолитного типа. Сорбционные свойства нового материала значительно превосходят свойства аналогов, что обусловлено его поверхностными свойствами и мономодальной пористостью. Сорбент позволяет эффективно удалять радионуклиды цезия из высокосолевых растворов.

Титановые соли являются прекурсорами при синтезе минералоподобных щелочных титаносиликатов, которые используются для извлечения радионуклидов, цветных металлов, разделения газов, в катализе. Исследовано фазообразование при гидротермальном синтезе в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и определена область формирования соединения со стабильной каркасной структурой, отвечающей формуле $\text{Na}_3\text{K}[\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=4-7$), которое является прекурсором для получения высокоэффективного мезапористого материала с высокими сорбционными характеристиками по отношению к радионуклидам Sr^{90} , Cs^{137} и к катионам цветных металлов. Установлено, что механизм сорбции, реализуемой в щелочной среде (рН 8,5–9,5), включает два параллельных процесса – катионный обмен и химическое взаимодействие (превалирование первого). По контракту с фирмой Chemical Force Co., LTD (Япония) разработана методика гранулирования прекурсора без использования дополнительных реагентов, обеспечивающая высокую устойчивость гранул к длительному динамическому воздействию при сохранении их сорбционных характеристик. Гранулированный сорбент испытан на АЭС Фукусима с использованием реальных ЖРО. Разработанная инновационная технология направлена на получение импортозамещающей продукции двойного назначения, способной решать острые экологические вопросы. Включение в технологическую схему операции гранулирования повышает степень её коммерциализации.

Разрабатываются методики получения других структурных видов титаносиликатов с использованием сульфатных титановых солей. В частности, разработана схема ступенчатого синтеза слоистого титаносиликата AM-4 ($\text{Na}_3\text{NaTi}_2[\text{Si}_4\text{O}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) со структурой схожей с минералами линтисита и тундрита. Использование AM-4 в качестве катализатора оказалось успешным при синтезе азотсодержащего гетероциклического соединения 1,5-бензотриазепина для современной медицинской химии. Установлено, что в кислой среде AM-4 трансформируется в слоистый титаносиликат SL3, который селективно извлекает одновалентные катионы, что позволило использовать его для извлечения серебра из технологических растворов сложного состава и ^{137}Cs из ЖРО. Серебросодержащая форма SL3:Ag обладает фотокаталитическими свойствами.

Следует отметить положительный момент, заключающийся в том, что образовавшийся при использовании титаносиликатных сорбентов радиоактивный осадок, можно перевести в титанатную керамику, представляющую собой твёрдую высокоактивную фарфоровидную массу, близкую по составу к высокоустойчивым к воздействию агрессивных сред керамикам Синрок-типа.

УДК 669.053.4.622.368.2

**ФТОРАММОНИЙНЫЙ СПОСОБ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПРИ
ОБОГАЩЕНИИ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОЙ РУДЫ
FLUORO AMMONIUM HEAP LEACHING METHOD AT ENRICHMENT OF
TITANOMAGNETITE ORE**

**Орлов В.В., Медведев Р.О.
Orlov V.V., Medvedev R.O.**

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: vvorlov92@mail.ru

In this paper, we study the possibility of enrichment of titanomagnetite ore by heap leaching. As leach solution, we use ammonium fluoride solution and hydrofluoric acid. The process was simulated in columns. It was possible to achieve Ti extraction equal to 10.9% for 1 solution percolation cycle.

Титаномагнетитовые руды – важный источник титана, ванадия и железа. Запасы титаномагнетитовых руд коренных месторождений значительны и достигают нескольких миллиардов тонн [1]. В России существует более 40 разведанных месторождений руд этого типа (Урал, Сибирь, Дальний Восток, Карелия, Кольский полуостров) [2].

Технология кучного выщелачивания обладает рядом преимуществ перед другими способами:

- Простота конструкции и оборудования;
- Низкие энергозатраты;
- Применимо для бедных руд, хвостов и отвалов;
- Применение фторидов вынуждает использовать аппараты из дорогостоящей стали, в технологии кучного выщелачивания такая проблема отсутствует.

Вскрытие руд фторидом аммония обладает следующими преимуществами: фторирование может протекать при относительно низких температурах, обеспечивается экологическая безопасность производства, за счет отсутствия фтора в парах воды и аммиака, возможность регенерации фторида аммония и создания замкнутого цикла в процессе производства.

Кучное выщелачивание проб массой 15 кг имитировали в колоннах высотой 1 м и диаметром 100 мм. Тесты выполняли на руде крупности: -20 мм. Условия эксперимента представлены в таблице.

Т а б л и ц а

Параметры процесса и результаты выщелачивания

Расход реагентов, г/л		Объем раствора, л	Плотность орошения, мл/ч	Содержание Ti в исходной руде, %	Содержание Ti в растворе, г/л	Извлечение Ti в раствор, %
NH ₄ F	HF					
15,4	140	15	250	6,84	7,46	10,9

Из таблицы 1 видно, что за 1 цикл прохождения раствора извлечение Ti составляет 10,9 %. После выщелачивания раствор может быть отправлен на стадию осаждения/экстракции Ti и сопутствующих металлов, далее на стадию доукрепления и возврат в производственный процесс. Таким образом, создав замкнутый цикл выщелачивающего раствора, можно добиться высокого извлечения Ti и снизить затраты на реагенты.

Обязательным фактором является создание гидроизоляционного основания с помощью укладки и уплотнения труднофильтруемых местных глин (толщина слоя 300–500 мм), и поверх него гидроизоляционных полиэтиленовых или поливинил-хлоридных пленок толщиной 0,45–1,00 мм, чтобы не допустить утечки раствора и попадания фторидов в подземные воды и почву.

Предлагаемая в нашей работе технологическая схема переработки титаномагнетитовой руды (рис. 1) включает следующие стадии: дробление исходной руды, окомкование руды, размещение руды на площадке кучного выщелачивания (штабелирование), приготовление технологического раствора, орошение штабеля выщелачивающим раствором.

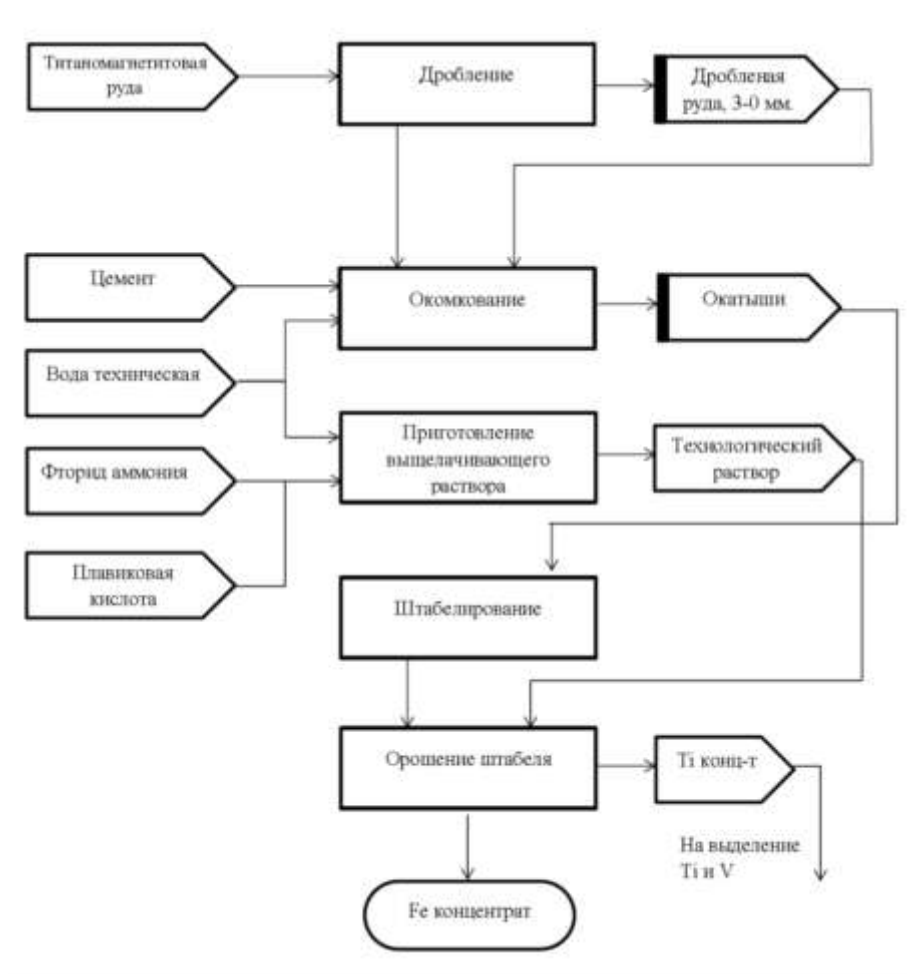


Рис. 1. Технологическая схема процесса

Таким образом, был представлен фтораммонийный способ кучного выщелачивания титаномагнетитовых руд и предполагаемая технологическая схема процесса. Удалось достигнуть извлечения Ti на уровне 10,9 % за 1 цикл прохождения раствора.

Список литературы

1. *Быховский Л.З.* Минерально сырьевая база и перспективы комплексного использования титаномагнетитовых и ильменитовых магматогенных месторождений России // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2008. Вып. 1. С. 209–215.
2. *Булах А.Г. Кривовичев В.Г. Золотарев А.А.* Общая минералогия. М. : Академия, 2008. с. 335.

ТЯЖЕЛЫЕ БЕТОНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНВЕРТЕРНОГО ШЛАКА HEAVY CONCRETE WITH THE USE OF CONVERTER SLAG

**Скрипникова Н.К. , Семеновых М.А. , Григорьевская Д.К.
Skrpnikova N.K. , Semenovych M.A. , Grigorevskaya D.K.**

Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия
e-mail: rebecali@mail.ru

The increased consumption of raw materials in industry leads to the accumulation of huge volumes of man-made waste, and their removal and storage ceases to be economically justified. In this paper, an approach to the current issue of finding alternative solutions to the use of ferrous metallurgy waste in the production of building materials instead of natural raw materials is considered. The use of converter slag is proposed as a replacement for aggregates in the composition of heavy concrete.

В связи с увеличением роста промышленного и гражданского строительства возникает необходимость вовлечения в хозяйственный оборот все большего количества требуемых природных ресурсов, используемых в производстве строительных материалов. Перед предприятиями – производителями стоит не только проблема улучшения качества создаваемой продукции, но и расширения ее ассортимента путем производства конкурентоспособных и в то же время недорогих изделий. В последнее время уделяется особое внимание совершенствованию технологии изготовления строительной продукции, внедряя в ее состав техногенные отходы близкие по химическому составу и свойствам изначальному природному сырью, что позволяет частично или вовсе полностью заменить дорогостоящие природные материалы [1, 2].

В современном строительстве наиболее востребованными строительными материалами и изделиями являются различные виды бетонов в частности тяжелые бетоны, мелкозернистые и др.

Тяжелый бетон широко используется в строительной практике для изготовления сборных и монолитных конструкций различного назначения: от строительства простых зданий и сооружений, так и для возведения особых строений, требуемых повышенного уровня ответственности. Примером таких сооружений являются ядерные реакторы, атомные электростанции, гидротехнические конструкции, дорожные и аэродромные покрытия.

Индустрия стройматериалов – одна из отраслей народного хозяйства, которая как показывает практика, способна использовать самые разные отходы. На сегодняшний день некоторые виды техногенных отходов представляют практически неисчерпаемые источники сырья для производства керамических и бетонных изделий [3].

В районах, где наиболее развитой считается металлургическая промышленность, для производства бетонов экономически выгодно использовать в качестве вторичного сырья конвертерный шлак, образующийся при выплавке стали кислородно – конвертерным способом [4]. Такой вид промышленного отхода способен покрыть потребности строительства в сырьевых ресурсах, а также снизить затраты на изготовление тяжелого бетона [5].

Целью данной работы является использование в качестве крупного заполнителя в составе тяжелых бетонов конвертерного шлака с точки зрения его утилизации и создания универсального материала с заранее заданными свойствами [6]. В составе бетона предполагалось полное замещение крупного заполнителя (щебня) на техногенный отход металлургического производства ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК».

Исходными компонентами для бетонной смеси были взяты следующие ингредиенты: в качестве мелкого заполнителя – песок строительный, пластификатор С-3, цемент марки М400, вода по ГОСТ 2874. В качестве крупного заполнителя было принято решение использовать конвертерный шлак близкий по химическому составу обычному природному

тяжелому заполнителю, такому как базальт или диабаз: CaO – до 20 %, SiO₂ – до 46 %, FeO – до 34 % (химический состав базальта составляет: CaO – 13,90 %, SiO₂ – 50,29 %, FeO – 36,6 %, а диабаз: CaO – 9,28 %, SiO₂ – 49,04 %, FeO – 41,7 %).

Технологический процесс получения лабораторных образцов тяжелого бетона был схож с технологией получения обычных бетонных изделий в производственных условиях.

Полученные изделия испытывались на такие физико-механические показатели, как плотность, прочность при сжатии и водопоглощение. Исходя из этих характеристик, были построены гистограммы, представленные на рис. 1.

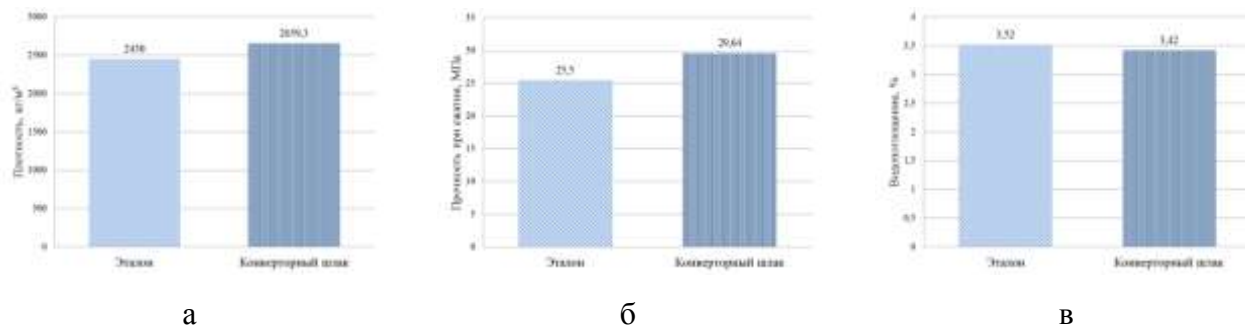


Рис. 1. Физико-механические характеристики тяжелого бетона с использованием конвертерного шлака: а – плотность, кг/м³; б – прочность при сжатии, МПа; в – водопоглощение, %

Из полученных результатов, указанных на гистограммах следует, что плотность тяжелого бетона с использованием конвертерного шлака по сравнению с эталоном выше на 209 кг/м³, прочность при сжатии выше на 16 %, а водопоглощение снижается на 0,5 %, что будет положительно сказываться на морозостойкости.

Таким образом, использование конвертерного шлака в качестве крупного заполнителя для получения тяжелого бетона является целесообразно как с экономической точки зрения, так и с экологической. Применение шлака позволит не только снизить затраты на изготовление бетонных изделий по сравнению с их производством из природного сырья, но и сможет уменьшить объем промышленных отходов, что лишь благоприятно скажется на состоянии окружающей нас среды.

Список литературы

1. Скрипникова Н.К., Юрьев И.Ю., Литвинова В.А., Космачев П.В., Семеновых М.А. Использование золошлаковых отходов для получения различных видов строительных материалов // Строительные материалы. 2015. № 1. С. 1–4.
2. Скрипникова Н.К., Литвинова В.А., Волокитин Г.Г., Луценко А.В., Волокитин О.Г., Семеновых М.А. Обжиговые строительные материалы на основе алюмосиликатных отходов нефтедобывающей промышленности. Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2017. Т. 2. С. 141–147.
3. Федосов С.В., Щепочкина Ю.А., Румянцева В.Е. и др. Вторичные материальные ресурсы для строительной индустрии. Иваново : ИВГПУ, 2017. 188 с.
4. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие. Ростов н/Д : Феникс, 2007. 369 с.
5. Романова И.П., Бегунов О.Б. Использование отходов металлургической промышленности в строительной индустрии как способ сбережения природных ресурсов и снижения экологической напряженности // Территория науки. 2016. № 2.
6. Корнеев А.Д., Гончарова М.А., Бондарев Б.А. Строительные композиционные материалы на основе шлаковых отходов. Липецк : ЛГТУ, 2002. 120 с.

УДК 519.6, 541.124/128

**ПРОЦЕСС ПИРОЛИЗА 1,2-ДИХЛОРПРОПАНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРИСТОГО
АЛЛИЛА
THE PROCESS OF PYROLYSIS OF 1,2-DICHLORPROPANE FOR RECEIVING A
CHLORIDE ALLIL**

Фомченков М.А., Сидорова О.И., Галанов С.И., Магаев О.В.

Fomchenkov M.A., Sidorova O.I., Galanov S.I., Magaev O.V.

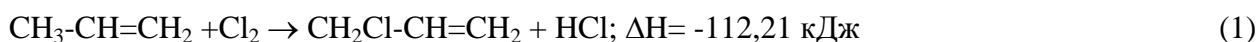
Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

e-mail: sidorova@xf.tsu.ru

The possibility of receiving allylchloride as homogeneous pyrolysis 1,2 dichloropropane, and with use of catalysts is shown.

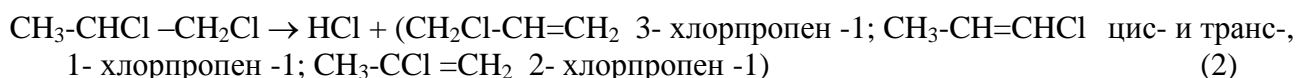
Аллилхлорид (хлористый аллил; 3-хлор-1-пропен) является исходным сырьем для получения эпихлоргидрина основного компонента эпоксидных смол.

Аллилхлорид получают путём хлорирования пропилена при 450–550 °С. При соотношении пропилен к хлору 5 к 1, достигается приблизительный выход конечного продукта в 80 % по хлору (реакция 1) [1].



Дихлорпропан (ДХП) является основным побочным продуктом при производстве окиси пропилен хлорным способом. Разработка процесса дегидрохлорирования 1,2 – дихлорпропана в аллилхлорид позволит расширить сырьевую базу нефтехимических синтезов и снизить экологическую нагрузку по СО₂ (стойкие органические загрязнители).

При высокотемпературном дегидрохлорировании 1,2 – дихлорпропан превращается по следующей схеме (2) с образованием основных продуктов: HCl и изомерных монохлорпропенов:



Так же образуются углерод и водород, и углеводородные газы C₁–C₃.

Процесс пиролиза ДХП изучался при температурах 400–580 °С и временах контакта 2–8 с. Реализовывался, как гомогенный пиролиз ДХП, так и с использованием катализаторов: плавный CaCl₂; 15 % масс. Cu/SiO₂, 15 % масс. CaCl₂/ Al₂O₃.

При конверсиях ДХП 15–40 % основными побочными продуктами пиролиза 1,2 – дихлорпропана являются изомеры хлорпропена, с преобладанием транс – 1- хлорпропена – 1. В процессе пиролиза ДХП в реакторе происходит образование кларенового углерода, который является катализатором или инициатором процесса и способствует росту селективности и выхода целевого продукта хлористого аллила. Водяной пар при добавлении в реактор пиролиза способствует росту селективности по ХА и снижает количество образующихся углеводородных газов пиролиза. Оптимальный температурный интервал для пиролиза в кварцевом реакторе 550–580 °С, при временах контакта 3-5 с, что позволяет достигнуть выход хлористого аллила 20–25 % за один проход. При оптимальных условиях пиролиза производительность по хлористому аллилу может составлять 0,5–0,7 кг/л·ч – килограмм в час с литра объема зоны пиролиза реактора.

Список литературы

1. Муганлинский Ф.Ф. Трегер Ю.А., Люшин М.М. Химия и технология галогенорганических соединений. М.: Химия, 1991. 272 с.

УДК 678.6/7 544.23.057 544.25.057

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ТАЛЛОВОГО МАСЛА, КАК ОСНОВНОГО ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОНЕНТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

NEW METHOD FOR PRODUCING COMPLEX ETHERS OF THERMAL OIL, AS THE MAIN HYDROXYL-CONTAINING COMPONENT FOR PRODUCING POLYURETHANE FOAMS

**Шашкова Е.И.¹, Насакина Д.К.¹, Насакин О.Е.¹, Васильева С.Ю.²
Shashkova E.I.¹, Nasakina D.K.¹, Nasakin O.E.¹, Vasilyeva S.Yu.²**

¹Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия

²ООО «Старт-Инновация», Чебоксары, Россия

e-mail: ecoran21@inbox.ru

Developed method of synthesis of esters flowgo oil using acid catalyst of sulfated oxide zirocniа on nanodosimeter – nanoparticles of silicon oxide.

Работы по получению жестких пенополиуретанов (ППУ) на основе таллового масла (ТМ) проводились еще в 70 годах прошлого века. Недостатками такого способа являются пониженная прочность при сжатии, повышенная хрупкость и ломкость. В то же время, есть работы, где для получения жестких ППУ производят частичную замену синтетического полиола на ТМ. Обычно, содержание ТМ не превышает 30–50% от состава компонента А – гидроксилсодержащего компонента [1]. Это, конечно, приводит к частичному улучшению физико-механических характеристик ППУ, позволяет удешевить конечный продукт, но в данном методе есть свои недостатки. Состав ТМ зависит от вида перерабатываемой древесины: у хвойных пород содержание кислот на 20–30 % выше чем, у получаемого из лиственной древесины. Поэтому перспективным является получение сложных эфиров таллового масла, характеризующихся стабильным свойствами, удовлетворяющих для производства пенополиуретанов.

Известен способ получения сложных полиэфиров ТМ (СЭТМ) реакцией взаимодействия ТМ с триэтаноламином в присутствии катализатора – сложного эфира ТМ и триэтанолamina в количестве 8%. Реакция протекает при температуре 180–200 °С в течении 3,5–5 ч. Результатом, является получение полиэфира с кислотным числом около 5 мг КОН /г. [2].

Поэтому для получения СЭТМ необходимо было подобрать оптимальный катализатор, чтобы проводить их синтез в более мягких условиях.

Для получения сложных эфиров реакцией этерификации используют различные кислые катализаторы, представляющие собой кислоты Бренстеда или Льютехнологического иса. Из кислот Бренстеда наиболее часто применяют для этих целей серную кислоту. Ее использование, однако, связано с образованием большого количества побочных продуктов – смол и полимеров, загрязняющих целевые соединения. Это требует частых остановок процесса для очистки оборудования. Кроме того, серная кислота вызывает коррозию оборудования. Одним из способов преодоления недостатков применения гомогенных катализаторов является использование твердых катализаторов, которые легче отделяются от продуктов реакции, мало коррозионно активны и экологически менее опасны. Кроме того, в присутствии гетерогенных катализаторов не образуются мыла, являющиеся солями свободных жирных кислот. В этерификации используются такие твердые катализаторы, как оксиды металлов [3]. Они характеризуются термической и механической стабильностью, развитой поверхностью и большим размером пор.

Так как во всех приведенных работах использовались в качестве катализаторов димеризации кислоты Льюиса, то представляло интерес использовать для олигомеризации

ТМ сульфатированным оксидом циркония, который содержит два типа кислотных центров: льюисовские кислотные центры брэнстедовские кислотные центры. Первые представлены координационно-ненасыщенными атомами металла, а сульфатные группы и гидроксильные группы представляют второй тип центров.

Технический результат достигается в разработке метода синтеза СЭТМ, заключающегося в применении кислотного катализатора на основе оксида циркония на носителе – нанодисперсном оксиде кремния. Синтез СЭТМ протекает в две стадии: на первой стадии подвели олигомеризацию СТМ в присутствии вышеуказанного катализатора при нагреве сырого таллового масла (СТМ) при температуре 100–120 °С в течение 3 часов, на второй стадии к олигомеризованному продукту из ТМ добавляли многоатомные спирты и проводили реакцию этерификации при температуре 140–150 °С в течение 3 часов. Использование сульфатированного оксида циркония (СОЦ) на наноносителе из оксида кремния, позволяет снизить время реакции этерификации и температуру синтеза, а также проводить олигомеризацию СТМ при более низкой температуре.

Пористый диоксид кремния имеет внутри каналы, через которые протекает реакционная смесь, и микропоры, в которых надёжно сидят зёрна катализатора. Для приготовления гетерогенного катализатора из СОЦ использовали наноразмерный оксид кремния, характеризующийся размером частиц 30 нм, площадью поверхности 440 м²/г, плотностью 0,063 г/см³, размер пор 12 нм³/г. Такие наночастицы способны поглощать большое количество вещества в жидком состоянии. Наночастицы оксиды кремния пропитывали раствором сульфата циркония $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ концентрацией 1,5 моль/л. Затем катализатор обрабатывали в течение одного часа трехкратным избытком раствора NH_4OH относительно расчетного значения, необходимого для гидролиза соли циркония. После фильтрования и промывки дистиллированной водой образец сразу помещали в сушильный шкаф с подъемом температуры до 120 °С. После остывания его обрабатывали раствором H_2SO_4 с концентрацией 1,5 моль/л. Носитель, пропитанный раствором соли циркония, сушили при 120 °С и прокаливали в интервале температур 400–550 °С.

Полученный нанодисперсный катализатор использовали для синтеза сложных полиэфиров на основе ТМ хвойных и лиственных пород деревьев.

Вначале проводили олигомеризацию таллового масла с использованием полученного катализатора. Для этого талловое масло нагревали в присутствии катализатора в количестве 3 % от массы ТМ в течение 3 ч при температуре 100–120 °С. Ход реакции контролировали по определению йодного числа. Определение йодного числа проводили согласно ГОСТ 5475-69. Затем проводили этерификацию СТМ и ОТМ с многоатомными спиртами в присутствии катализатора. Реакцию проводили при нагревании до 120–150 °С и перемешивании в течение 3 часов. Ход реакции этерификации контролировали по изменению кислотного числа исходных компонентов и продуктов реакции, а также методом ИК-спектроскопии. Анализ ИК-спектров показал, что в ходе реакции этерификации исчезает полоса поглощения в области 2700 см⁻¹, характерная для карбоксильных групп, и появляется полоса поглощения в области 3350 см⁻¹, характерная для гидроксильных групп сложных эфиров.

Работа выполнена при поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения "Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере" (Фонд содействия инновациям) по программе Старт-1.

Список литературы

1. Yakushin V., Stirna U., Bikovens O., Misane M., Sevastyanova I., Vilson D. Synthesis and characterization of novel polyurethanes based on tall oil // Materials science. 2013. Vol. 19. №. 4. P. 224–245.
2. Чинь Х.Ф., Царев Г.И., Роцин В.И.. Модификация таллового масла лиственных пород // Лесной журнал. 2014 №2. С. 123–128.
3. Rajadhyaksha R.A. Super Acid Catalyzed Dimerization of Fatty Acids Derived From Safflower Oil and Dehydrated Castor Oil // JAOCS. 1988. Vol. 65. №. 5. 44–58.

СЕКЦИЯ 4
SECTIONS 4

**ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ И МОНИТОРИНГ ВЕЩЕСТВ,
МАТЕРИАЛОВ И ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**CHEMICAL-ANALYTICAL CONTROL AND MONITORING OF
SUBSTANCES, MATERIALS AND OBJECTS IN THE ENVIRONMENT**

**АНАЛИЗ ПИТЬЕВЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОД
ANALYSIS OF DRINKING AND NATURAL WATER**

**Александрова С.Я.¹, Цыро Л.В.², Пичугина А.А.², Унгер Ф.Г.¹
Aleksandrova S.Ya.¹, Tsyro L.V.², Pichugina A.A.², Unger F.G.¹**

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

²Сургутский государственный университет, Сургут, Россия

e-mail: alsya8@yandex.ru

When drinking water supply and the production of various types of products, rigidity is essential, which causes a number of diseases and makes water unsuitable for household and industrial needs. In this paper, the dynamics of deposition processes occurring in water systems under heating is studied by photon correlation spectroscopy.

Качество воды оказывает существенное влияние на здоровье людей, в настоящее время большой интерес представляет исследование водопроводной воды и вод, поступающих в продажу. При оценке качества хозяйственно-питьевой воды существенное значение имеет жесткость, которая определяется содержанием в воде солей кальция и магния. Значительная жесткость делает воду непригодной для хозяйственно-бытовых и производственных нужд. Будучи слабым проводником тепла, накипь сильно снижает теплопроводность котлов и поэтому вызывает непроизводительный расход топлива.

Целью работы являлось изучение природных вод, представляющих собой водные дисперсные системы. Исследование проводилось методом фотонной корреляционной спектроскопии. Метод ФКС – спектроскопический метод анализа рассеянного света, обладает высокой чувствительностью и точностью, не вносит возмущений в исследуемый объект. Суть метода заключается в измерении чрезвычайно малых частотных сдвигов рассеянного излучения, вызванного движением броуновских частиц в жидких средах.

Были исследованы ряд образцов воды различного происхождения, в частности, пробы водопроводной воды из разных районов г. Томска, г. Новосибирска, г. Владивостока и населенных пунктов Томской области, а также некоторые природные воды и минеральная вода, поступающая в продажу. Кроме того, были получены результаты для водопроводной воды, прошедшей обработку через фильтр, и для водопроводной воды, очищенной методом замораживания. Измерения проводились при комнатной температуре, 45, 70 и 90 °С.

В таблице приведены размеры частиц для некоторых исследованных образцов воды.

При нагревании водопроводной воды из разных районов г. Томска, г. Новосибирска, Томской области и других населенных пунктов наблюдается рост радиуса частиц. Зависимость изменения радиуса частиц от температуры имеет неодинаковый характер: в случае некоторых образцов размеры частиц резко возрастают при нагревании; в других случаях происходит более плавное увеличение размеров частиц с температурой.

Для образцов воды, прошедшей обработку через фильтры, наблюдается аналогичный характер зависимости радиуса частиц от температуры. Радиус частиц в неочищенной воде был больше, чем в образцах, пропущенных через фильтр. Для очищенной и неочищенной воды из одного источника характер зависимости радиус частиц – температура в одних случаях одинаков, в других – разный.

Были исследованы образцы воды, очищенной методом замораживания. Замерзшая вода (лед) представляет собой структуру, в которой существуют области с чистым льдом и области с коагулировавшими исходными частицами дисперсной фазы. Соответственно при размораживании коагулировавшие частицы (уже более крупные, чем в исходной воде, и способные седиментировать) будут выпадать в виде заметного осадка. В эксперименте использовалась вода, полученная при размораживании льда, а также для сравнения – природная вода и минеральная вода, поступающая в продажу.

Условия эксперимента, размеры частиц в воде

Образец	t, °С	r, нм	Время накопления, мин	Образец	t, °С	r, нм	Время накопления, мин
водопроводная вода (г. Новосибирск, ул. Железнодорожная)	20	41	180	водопроводная вода (г. Новосибирск, ул. Железнодорожная, фильтр «Родничок»)	20	21	180
	45	75	120		45	54	180
	70	91	120		70	87	120
	90	143	120		90	115	120
водопроводная вода (г. Владивосток)	20	90	180	водопроводная вода (г. Владивосток, фильтр «Аквафор»)	20	76	180
	45	140	120		45	89	120
	70	215	120		70	129	120
	90	290	120		90	147	120
водопроводная вода (с. Подгорное)	20	120	120	водопроводная вода (с. Подгорное, фильтр «Мелеста»)	20	–	180
	45	193	60		45	101	180
	70	285	60		70	150	120
	90	395	30		90	187	120
вода из скв. 331/42б, пласт Б-3	20	13	120	родниковая вода	20	–	180
	45	43	180		45	29	180
	70	93	120		70	53	60
	90	148	120		90	84	60
снег	20	40	180	минеральная вода «Шира»	20	–	160
	45	120	120		45	62	60
	70	246	60		70	92	60
	90	416	60		90	127	60
водопроводная вода (г. Томск, Кировский район, пл. Южная)	20	15	180	водопроводная вода (г. Томск, Кировский район, очищенная замораживанием)	20	–	160
	45	151	120		45	43	90
	70	185	120		70	86	60
	90	232	60		90	113	60

В случае талой воды, полученной из снега, наблюдается резкий рост радиуса частиц с ростом температуры и высокие значения, что может быть связано с высокой степенью загрязнения снега в городе. Для родниковой воды наблюдается незначительное увеличение радиуса с ростом температуры и низкие значения радиусов, как и в случаях воды, очищенной методом замораживания и минеральной воды, значения радиусов которых практически не отличались, что может свидетельствовать о качестве воды, поступающей в продажу. В дистиллированной воде радиусы не определялись ни при одной температуре.

Для образцов воды, отобранных в нефтяных месторождениях, в большинстве случаев наблюдается резкий рост радиусов с температурой.

Значения радиусов частиц варьируют в различных пределах для вод разного происхождения: в водопроводной воде г. Томска – от 15 до 510 нм; в водопроводной воде г. Новосибирска – от 12 до 212 нм; в воде из Томской области – от 10 до 320 нм; природной воде – от 29 до 416 нм; в водах из нефтяных месторождений – от 9 до 303 нм.

Метод фотонной корреляционной спектроскопии позволяет изучать динамику поведения частиц в воде при нагревании. Характер изменения зависимости радиус – температура может свидетельствовать о степени жесткости воды. Размер частиц зависит от химического состава воды, и, как следствие этого наблюдается разный характер роста размеров частиц с температурой.

УДК 543.552

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРИПТОФАНА И
5-ГИДРОКСИТРИПТОФАНА
VOLTAMMETRY DETERMINATION TRYPTOPHAN AND
5-HYDROXYTRYPTOPHAN**

**Алтыев А.М., Фрянова М.С., Шелковников В.В.
Altyev A.M., Fryanova M.S., Shelkovnikov V.V.**

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: lexa-cors@mail.ru

A process for the selective determination of tryptophan and 5-hydroxytryptophan by the method of cathodic stripping voltammetry on a graphite electrode modified with polypholic acid is proposed. These substances do not interfere with mutual determination and have different oxidation potentials. The minimum detectable concentration is $1 \cdot 10^{-7}$ mol/dm³.

Для обеспечения нормальной жизнедеятельности организм человека нуждается в аминокислотах – строительном материале для белков, из которых образуются мышцы, сухожилия, связки, кожа, волосы. Одной из таких незаменимых аминокислот является триптофан и его производное – 5-гидрокситриптофан (рис. 1).



Рис. 1. а – Триптофан, б – 5-гидрокситриптофан

Триптофан – β-(β-индолил)-α-аминопропионовая кислота, существует в двух оптически изомерных формах: L и D, а также в виде рацемата (DL). Биологически активной формой является L-триптофан. Триптофан является предшественником гормона серотонина и мелатонина. Нехватка данных гормонов приводит к нарушению сна и психическим расстройствам. 5-гидрокситриптофан, также известный как окситриптан, является природным аминокислотным и химическим прекурсором, а также метаболическим промежуточным звеном в биосинтезе нейротрансмиттера серотонина. Триптофан не синтезируется в организме, а поступает только с продуктами питания, биологически активными добавками и лекарственными препаратами, поэтому необходимы надежные методы его определения.

В последнее время вольтамперометрические методы вызывают большой интерес в области анализа и исследования аминокислот, благодаря высокой чувствительности, селективности и недорогими материальными затратами. Однако прямое определение триптофана и 5-гидрокситриптофана на немодифицированных электродах невозможно, поскольку их окисление идет при высоких положительных потенциалах и аналитические сигналы перекрываются кислородной волной в результате электроокисления воды. С целью смещения потенциалов анодных пиков в вольтамперометрии используют связывание определяемых компонентов в электроактивные комплексы, окисляющиеся или восстанавливающиеся в другой области потенциалов, или модификацию электродов. Описаны [1-3] методики определения триптофана на электродах, модифицированных углеродными нанотрубками, углеродными нановолокнами, золотыми наночастицами. Данные электроды не всегда обладают высокой чувствительностью и селективностью, поскольку электрохимический отклик триптофана во многом зависит от микроструктуры и поверхностных свойств рабочего электрода. Нами предложен новый метод определения

триптофана и 5-гидрокситриптофана. В роли модификатора углеродсодержащего электрода мы предлагаем использовать полифолиевую кислоту [4]. Полифолиевая кислота позволяет сместить потенциал окисления триптофана и 5 гидрокситриптофана в область меньших потенциалов. Нанесение пленки полифолиевой кислоты на поверхность углеродсодержащего электрода проводили методом циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от -2.0 до + 2.0 В при 80 мВ/с в течение 9 циклов из 0,02 моль /дм³ щелочного раствора фолиевой кислоты. Процесс формирования пленки представлен на рисунке 2.

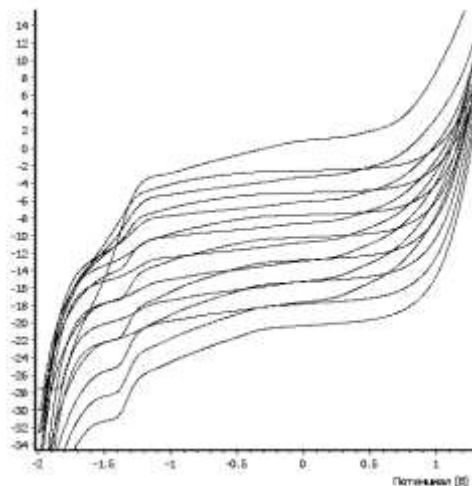


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые процесса полимеризации фолиевой кислоты

На рисунке 3 представлены вольтамперные кривые, полученные в модельных растворах, содержащих триптофан и 5-гидрокситриптофан. Анодные пики триптофана (0,42 В) и 5-гидрокситриптофана (0,74 В) линейно растут от концентрации аминокислот в растворе. Минимальная определяемая концентрация составляет $1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³.

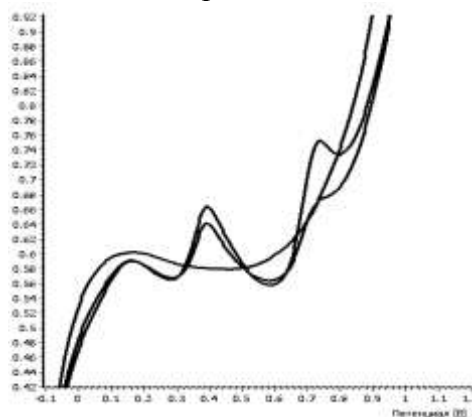


Рис. 3. Вольтамперные кривые окисления триптофана и 5-гидрокситриптофана

Список литературы

1. F.H. Wu, G.C. Zhao, X.W. Wei, Z.S. Yang. Electrocatalysis of tryptophan at multiwalled carbon nanotube modified electrode. // *Microchim. Acta*. 2004. Vol. 144. P. 243–247.
2. X. Tang, Y. Liu, H. Hou, T. You. Electrochemical determination of L-tryptophan, Ltyrosine and L-cysteine using electrospun carbon nanofibers modified electrode // *Talanta*. 2010. Vol. 80. P. 2182–2186.
3. H. Wang, Y. Zhou, Y. Guo, W. Liu, C. Dong, Y. Wu, S. Li, S. Shuang. β -Cyclodextrin/ Fe₃O₄ hybrid magnetic nano-composite modified glassy carbon electrode for tryptophan sensing// *Sensors Actuators B Chem*. 2012. Vol. 163. P. 171–178.
4. Raimonda C., Tautvydas V., Šarūnas V., Rasa P. Electrosynthesis and characterisation of poly(folic acid) films // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 138. P. 62–68.

УДК 519.6, 541.124/128

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК В СМАЗОЧНЫХ МАСЛАХ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ
DETERMINATION OF ANTIOXIDANTS IN LUBRICANT OILS USING SOLID PHASE
EXTRACTION**

**Ахмедов Р.Л., Кравцова С.С.
Akhmedov R.L., Kravtcova S.S.**

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: rusyahmedov@inbox.ru

Relevance of the work is caused to importance of controlling the content of antioxidant additives in lubricant compositions to determine the degree of degradation of oil, falsification, identification of lubricant left at the crime scene, etc.

Objective: separation and identification of antioxidants contained in automotive lubricating oils. Development of a reliable sample preparation method to prevent the interfering influence of the hydrocarbon matrix.

Research methods: gas chromatography – mass spectrometry.

Results: The conditions for gas chromatographic analysis are determined. Method for eliminating the hydrocarbon matrix using solid-phase extraction on silica gel was proposed. The method provides good resolution between the peaks of different additives.

Окисление масел в двигателях является процессом старения, в результате которого образуются полярные продукты окисления [1], которые ухудшают эксплуатационные характеристики масла.

Антиокислители [2] являются важнейшими присадками, защищающими смазочный материал от деградации. Основными классами растворимых в масле антиокислителей являются соединения серы и фосфора, ароматические амины и пространственно затрудненные фенолы. Используемые вместе различные типы ингибиторов способны вызывать синергетический эффект [3], поэтому современные смазочные композиции характеризуются сложным составом [4]. Содержание присадки является важным параметром при определении срока эксплуатации смазочного масла [5].

ТСХ и ИК-спектроскопия до сих пор применяются для определения антиокислителей, однако имеют целый ряд недостатков [4]. Газовая и жидкостная хроматография (ГХ-ПИД, ГХ-АФД, ВЭЖХ-УФ) дает более широкие возможности, но, учитывая многообразие используемых антиокислителей, для идентификации присадок предпочтительней использование МС-детектирования [6]. Углеродородная матрица является серьезной помехой для анализа присадок. Устранение или нивелирование мешающего влияния углеводородов описывается в ряде работ [7-11]. Разрабатываемый альтернативный метод основывается на выделении полярных антиокислителей методом твердофазной экстракции и их дальнейшая идентификация методом ГХ-МС. ТФЭ быстра и проста в исполнении, и позволяет использовать минимальное количество растворителя. Данная методика исключает такие проблемы, как образование устойчивых эмульсий и недостаточное удаление компонентов матрицы.

Используемый в работе силикагель полностью адсорбирует антиокислительные присадки, а подбирая полярность растворителя можно селективно элюировать антиокислители. Показано, что оптимальным является использование дробного элюирования слабополярной («гексан – хлороформ» (19:1)) и среднеполярной («гексан – ацетон» или «гексан – ИПС» (9:1)) смесью растворителей. Также, использование таких смесей позволяет пропустить стадию сушки сорбента и значительно ускоряет пробоподготовку. Данные анализа показывают, что достаточный объем гексана для смыва углеводородов составляет 2 см³, а полная десорбция присадок достигается элюированием 1,2 см³ растворителя. Эффективность применения описанной схемы пробоподготовки изучали на примере восьми различных образцов свежих смазочных масел. Показано, что ТФЭ позволяет эффективно

удалять УВ, и они не мешают определению присадок.

Список литературы

1. *Rose D.J.* Analysis of antioxidant behaviour in lubricating oils: PhD thesis, University of Leeds, 1991. 221 p.
2. *Rudnick L.R.* Lubricant additives: chemistry and applications. Third Edition. USA : CRC, 2017. 693 p.
3. *Jones E.G., Balster L.M.* Interaction of a Synthetic Hindered-Phenol with Natural Fuel Antioxidants in the Autoxidation of Paraffins // *Energy Fuels*. 2000. 14 (3). P. 640–645.
4. *Тагиров Т.К., Поляков Д.Ю.* Комплексное исследование смазочных материалов на основе синтетических, смешанных и нефтяных масел. Москва: Научно-методический совет РФЦСЭ при Минюсте России, 2008. 193. с.
5. *Levermore D.M., Josowicz M., Rees W.S. Jr., Janata J.* Headspace Analysis of Engine Oil by Gas Chromatography/Mass Spectrometry // *Anal. Chem.* 2001. 73 (6). P. 1361–1365.
6. *Johnson D.W.* Applications of Mass Spectrometric Techniques to the Analysis of Fuels and Lubricants // *Intech open: Mass Spectrometry*. 2017. Chapter 7. P. 209–228.
7. *del Nogal Sánchez M., Glanzer P., Pérez Pavón J.L., García Pinto C., Moreno Cordero B.* Determination of antioxidants in new and used lubricant oils by headspace-programmed temperature vaporization–gas chromatography–mass spectrometry // *Anal Bioanal Chem.* 2010. № 398. P. 3215–3224.
8. *Khalaf H.I., Mohammed Hassan M.J., Hassan O.A.* Separation and identification of organic compounds in lubricating oil additives using TLC and GC-MS // *Journal of Al-Nahrain University*. 2012. 15 (3). P. 62–68.
9. *Sangyanich P., Tungcharoenb J., Petsom A.* Analysis of zinc dialkyldithiophosphate additives in commercial lubricating oil using Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight Mass Spectrometry // *Acta Chim. Slov.* 2008. №55. P. 582–587.
10. *Becchi M., Perret F., Carraze B., Beziau J.F., Michel J.P.* Structural determination of zinc dithiophosphates in lubricating oils by gas chromatography–mass spectrometry with electron impact and electron-capture negative ion chemical ionization // *Journal of Chromatography A*. 2011. №1218. P. 207–222.
11. *ГОСТ 60666-2014.* Масла изоляционные нефтяные. Обнаружение и определение установленных присадок: стандарт. Взамен ГОСТ 60666:2010. Введ. с 07.01.2016. М. : Стандартинформ, 2015, 22 с.

УДК 539.194:535.37

ФОТОТРАНСФОРМАЦИЯ БИСФЕНОЛА А В ВОДЕ BISPHENOL A FOTOTRANSFORMATION IN WATER

**Бочарникова Е.Н.¹, Краюхина В.С.¹, Чайковская О.Н.¹, Гомез Х.²,
Гомез М.², Мурсия М.²,
Bocharnikova E.N.¹, Kraiukhina V.S.¹, Tchaikovskaya O.N.¹, Gomez J.²,
Gomez M.², Murcia M.²**

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

²Universidad de Murcia, Campus de Espinardo, Murcia, Spain

e-mail: bocharnikova.2010@mail.ru

The kinetic covers of Bisphenol A (BPA) phototransformation under the action of ultraviolet radiation (UV) from KrCl (222 nm) and XeBr (283 nm) excilamps irradiation were studied. Direct exposure to BPA in distilled water and with the addition of hydrogen peroxide was carried out. The UV/H₂O₂ treatment have been increased the efficiency of BPA photolysis and reduced the irradiation time by 6 times.

Бисфенол А (BPA) – это важное производное фенола и ацетона; он широко используется в производстве фунгицидов, красителей и лекарств. Годовой оборот промышленности BPA превышает 6 миллиардов фунтов стерлингов; это – одно из наиболее широко производящихся химических веществ в мире. Выбросы BPA привели к его распространению в водах рек и озер, а также в осадочных породах. Во многих исследованиях было показано, что BPA проявляет эстрогенную активность, влияя на эндокринную систему человека, вызывает нарушения метаболизма и мозговой деятельности. Поэтому Агентство по защите окружающей среды США (USEPA), Япония, Европейский Союз и Мировой Фонд

дикой природы включили его в списки главных загрязнителей планеты. Для того, чтобы соответствовать все более ужесточающимся требованиям по охране окружающей среды, очень важно разработать технологии обработки воды и сточных вод, позволяющие освободить их от этого токсичного органического соединения.

Целью данной работы стало исследование влияния длины волны облучения на эффективность фототрансформации ВРА в воде и с добавлением H_2O_2 . В качестве источников УФ облучения использовали KrCl (222 нм) и ХеВr (283 нм) эксилампы. Анализ проводили методами спектроскопии электронного поглощения и флуоресценции. Исследование убыли ВРА при облучении проводили на спектрофотофлуориметре CM2203 (ЗАО «СОЛАР», Беларусь) при комнатной температуре. Контрольное время облучения составляло: 0, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 60 и 120 минут. Соотношение H_2O_2 : ВРА в водном растворе было следующим: 0:1, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1 и 7:1. Для построения кривой конверсии убыль концентрации ВРА в водных растворах проводили с помощью ВЭЖХ. Структурная формула молекулы приведена на рис.1. ВРА представляет собой полярное соединение (диполь). Бензольное кольцо является отрицательным концом диполя, группа –ОН – положительным. Дипольный момент направлен в сторону бензольного кольца. Как известно, гидроксильная группа –ОН является заместителем I рода, то есть она способствует повышению электронной плотности в бензольном кольце. Таким образом, имеет место взаимное влияние атомов и атомных групп в молекуле ВРА.

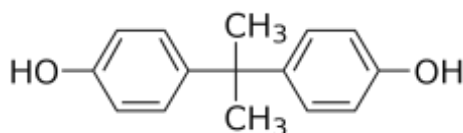


Рис. 1. Структурная формула ВРА

Анализ константы скорости убыли ВРА в воде под действием излучения KrCl и ХеВr эксилампами указывает на то, что под действием излучения KrCl эксилампы эффективность деградации ВРА без добавок в воде выше, чем после облучения ХеВr эксилампой. При этом убыль ВРА составляет всего 60 %. Данные ВЭЖХ конечного облученного KrCl эксилампой в течение 120 мин водного раствора показали, что в растворе содержатся кроме ВРА еще и продукты фототрансформации.

На рис. 2а и 2б приведены результаты фотолиза ВРА в воде при добавлении перекиси водорода. При использовании комбинации KrCl/ H_2O_2 эффективность фотолиза также увеличивается по сравнению с ХеВr/ H_2O_2 .

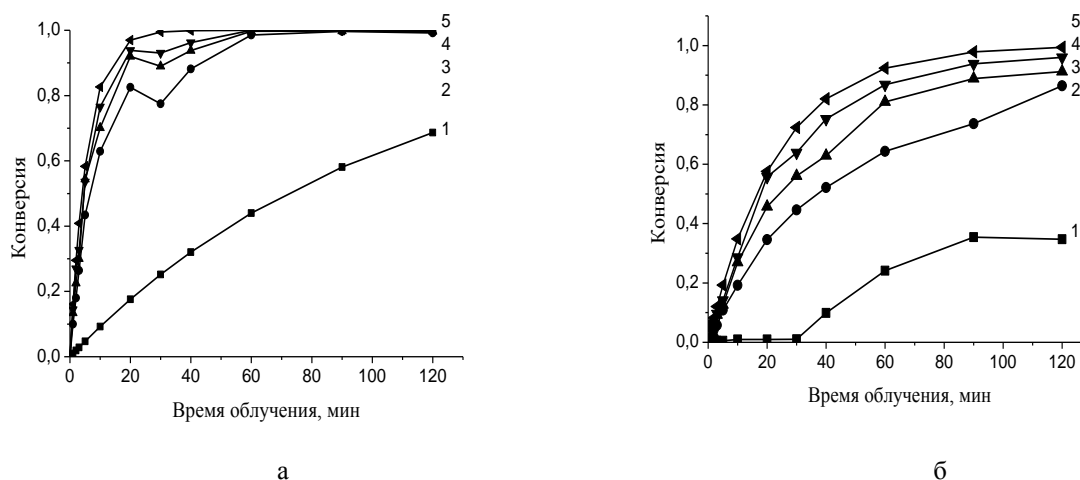


Рис. 2. Зависимость конверсии ВРА в водном растворе от времени облучения а – KrCl и б – ХеВr эксилампами в присутствии H_2O_2 при соотношении H_2O_2 : ВРА: 1 – 0:1; 2 – 1:1; 3 – 2:1; 4 – 3:1; 5 – 4:1

Из анализа характера полученных кривых зависимости скорости распада от времени под действием излучения видно, что максимальная скорость при добавлении H_2O_2 в растворы ВРА в воде наблюдается при воздействии KrCl излучения для соотношения H_2O_2 : ВРА – 4:1 после 20 мин облучения. При воздействии излучением ХеВг эксилампы убыль ВРА при таком же соотношении с окислителем была достигнута только после 120 мин облучения. Таким образом, присутствие H_2O_2 в системе способствует увеличению эффективности фототрансформации ВРА под действием облучения 222 нм.

Полученные данные ВЭЖХ указывают на то, что длина волны облучения изменяет скорость распада и кинетику реакции разложения фотопродуктов ВРА. Идентификация продуктов фотолиза ВРА является целью нашего дальнейшего исследования.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 4.6027.2017/8.9 и при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

Список литературы:

1. Бойченко А.М., Ломаев М.И., Панченко А.Н. и др. Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксилампы: физика, техника и применения. Томск : СТТ, 2011. 512 с.
2. Матафонова Г.Г., Воробьева Н.И. Окисление Бисфенола А в природной и сточной воде ультрафиолетовым излучением эксилампы // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2014. №57 (7). С.118–121.
3. Tohmé M. Estrogen-related receptor γ is an in vivo receptor of Bisphenol A // Официальный сайт компании Sigma-Aldrich. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/papers/24744145> (дата обращения 20.02.2019)

УДК 543.552, 543.054

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ (V) В ВИДЕ КОМПЛЕКСА С РОДАМИНОМ Ж МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В ОБЪЕКТАХ КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ DETERMINATION OF ANTIMONY (V) IN THE FORM OF A COMPLEX WITH RODAMINE G OF THE STRIPPING VOLTAMPEROMETRY METHOD IN THE OBJECTS OF CRIMINALISTIC EXPERTISE

**Брославский Н.В., Шелковников В.В.
Broslavsky N.V., Shelkovnikov V.V.**

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: nikolaibroslavskii@mail.ru, nikolaybrooo@icloud.com

A method for the selective determination of antimony by the method of cathodic stripping voltammetry on a graphite electrode modified with rodamine 6G is proposed. Iron (II, III), copper, bismuth (III) ions that have similar peak potentials in the anode region do not interfere with the definition. The minimum detectable concentration is 0.005 mg/dm³.

Одним из важнейших разделов криминалистической баллистики является исследование следов выстрела. По составу продуктов выстрела, отлагающихся в канале ствола, на пораженном объекте, смывах с рук стрелявшего, можно идентифицировать использованные боеприпасы, тип капсюля и др. Наиболее информативными элементами неорганической части продуктов выстрела являются: сурьма (элемент, редко встречающийся в природе и в быту, входит в капсюльный состав патронов), свинец и медь (элементы, достаточно распространенные).

Для определения данных элементов наиболее информативным, недорогим и чувствительным методом является инверсионная вольтамперометрия, однако возможности

метода ограничиваются используемыми электродами и операциями, связанными с предварительной подготовкой сложных по составу образцов.

Для определения сурьмы в большинстве работ в качестве рабочего электрода предлагают использовать ртутные пленочные или модифицированные ртутью электроды, в тоже время интерес представляют и безртутные модифицированные электроды [1, 2]. При использовании графитовых и стеклоуглеродных электродов в кислых средах даже при соизмеримых концентрациях на анодный пик сурьмы накладываются аналитические сигналы висмута, меди, свинца и железа, поэтому необходимы предварительные операции по устранению мешающего влияния данных элементов.

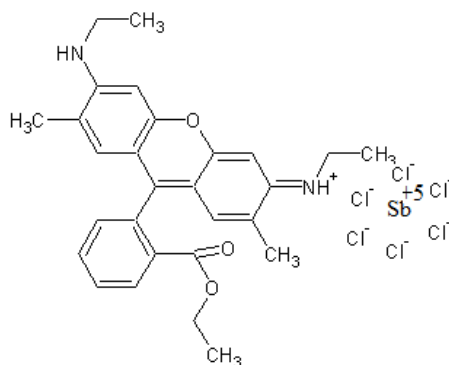


Рис. 1. Гексахлоростибат родамина Ж

В большинстве работ указывают, что электроактивной формой является сурьма (III). В основу нашей методики положен процесс адсорбционного концентрирования сурьмы (V) в виде комплекса гексахлоростибата родамина Ж (рис. 1) и последующее его восстановление до сурьмы (III) при катодной развертке потенциала.

Подготовку образцов ткани со следами от выстрела проводили по методике [3], однако восстановитель перед анализом не добавляли. В качестве фонового электролита использовали 1 моль/дм³ хлороводородную кислоту с добавкой 1.8·10⁻⁴ моль/дм³ родамина Ж. Вольтамперные кривые, полученные при анализе азотнокислой вытяжки из образца ткани, поврежденной выстрелом и оценка содержания сурьмы методом стандартной добавки, представлены на (рис. 2).

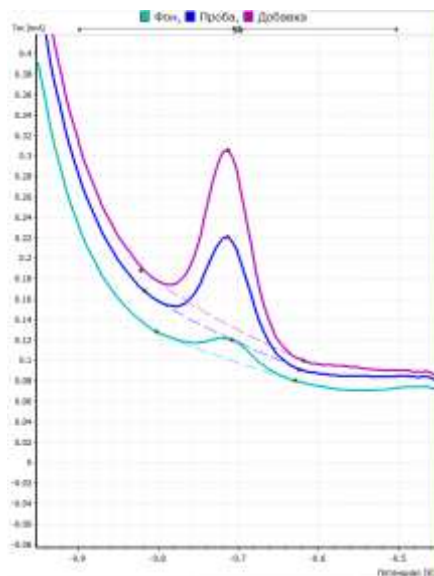


Рис. 2. Вольтамперные кривые восстановления комплекса гексахлоростибата родамина Ж на графитовом электроде. $E_0 = -0.2$ В, $\tau_0 = 90$ с, $W = 60$ мВ/с. 1 – фоновый раствор, 2 – анализируемый образец, добавка стандартного раствора сурьмы 0,015 мг/дм³

Определению не мешают ионы железа (II, III), меди, висмута (III), свинца, имеющие близкие потенциалы пиков в анодной области. Минимальная определяемая концентрация 0,005 мг/дм³. Линейная зависимость тока пика от концентрации соблюдается в диапазоне 0,005–0,1 мг/дм³. при времени электролиза 180 с.

Список литературы

1. Лунина В.К. Электрохимически модифицированные электроды для проточно-инжекционного определения олова (II, IV) и сурьмы (III, V) методами инверсионной вольтамперометрии: автореф. дис. ... канд. хим. наук, Москва, 2004. 22 с.
2. Сорокин И.А. Вольтамперометрическое определение компонентов-маркеров продуктов выстрела в объектах криминалистики: дис. ... канд. хим. наук, Томск, 2018. 123 с.
3. Sorokin I, Nekhoroshev S., Slepchenko G., Gazaliyev A., Kabiyeva S., Rakhimberlinova Z., Takibayeva A. Antimony voltammetric characteristics on organo-modified electrodes and its determination after fire shot. // International Journal of Applied Chemistry. 2015. Т. 11. № 5. С. 579–586.

УДК 543.423.1

СРАВНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДОВ АЭС ДПТ И АЭС ИСП ПРИ АНАЛИЗЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ГЕРМАНИЯ COMPARISON OF ANALYTICAL PERFORMANCES OF DCA OES AND ICP OES FOR ANALYSIS OF HIGH PURE GERMANIUM DIOXIDE

Гусельникова Т.Я.¹, Цыганкова А.Р.^{1,2}, Сапрыкин А.И.^{1,2}
Guselnikova T.Ya.¹, Tsygankova A.R.^{1,2}, Saprykin A.I.^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²ФГБОУ ВПО Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

e-mail: guselnikova1988@inbox.ru

The comparison analytical performances of the combined DCA OES and ICP OES methods were held. The comparison was carried out on the example of analysis of high pure germanium dioxide. The reaction distillation of the matrix in autoclaves for the Mars 5 microwave system was used to remove the matrix and concentrate the impurity. OES DCA methods allows to determine 46 analytes with the limits of detection (LOD) 10^{-8} – 10^{-4} wt %. 50 analytes with LODs 10^{-8} – 10^{-5} wt % can be determined by OES ICP method. The accuracy of the developed methods was verified using the «added-found» experiment.

Германий является одним из наиболее чистых простых веществ, получаемых в настоящее время. Из-за расширяющегося круга практического применения германия (оптика, материаловедение, медицина и др. области) растут требования к его чистоте. Важно отметить, что влияние отдельных элементов-примесей на целевые свойства чаще всего остается неизвестным, поэтому аналитический контроль важная научная и прикладная задача. Наиболее жесткие требования предъявляются к содержанию примесей в германии, используемом в производстве детекторов ядерных излучений $\sim 10^{-10}$ – 10^{-11} % (ат.) [1].

К многоэлементному методу с низкими ПО аналитов (10^{-6} – 10^{-9} % и ниже) относится атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) с различными источниками возбуждения спектров. Комбинированные методики количественного химического анализа (КХА), включающие предварительное концентрирование примесей в сочетании с указанным методом дают возможность снизить ПО и устранить матричный эффект.

Цель настоящей работы – сравнение аналитических возможностей комбинированных методик с различными источниками возбуждения – дуга постоянного тока ДПТ, индуктивно связанная плазма ИСП.

Для концентрирования примесей в работе использовали реакцию отгонки основы образцов диоксида германия в условиях автоклава. Отгонка основы происходила в виде летучего тетрахлорида германия GeCl_4 при микроволновом нагреве. Навески диоксида германия (250–400 мг) помещали в углубления специально изготовленного вкладыша [2]. В качестве реагента для отгонки основы использовали HCl марки ос.ч. 20-4. Отгонку проводили в микроволновой печи Mars 5 в течение 75 мин. Методика концентрирования позволяет отделять основу на 98–99 %.

Для проведения АЭС ДПТ анализа концентраты переносили на фторпластовые чашки и упаривали под ИК-лампой на графитовом порошке ос.ч 8-4, содержащем 4 масс. % NaCl . Регистрацию спектров проводили на спектральной установке с ДПТ в качестве источника возбуждения. В спектральную установку входят модернизированный спектрограф PGS-2 с фотодиодной линейкой МАЭС (ВМК Оптоэлектроника). Регистрацию спектров проводили при силе тока дуги 13 А в спектральном диапазоне 205–344 нм. Образцы для построения градуировочных графиков готовились на основе ГП, содержащем 4 % мас. NaCl и примеси в диапазоне $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ % мас. Примеси вводили из многоэлементных стандартных растворов МЭС 1–5 (Скат, г. Новосибирск).

Для проведения АЭС ИСП анализа концентраты переносили в пробирки, разбавляли до 2 мл 0,5 М перегнанной суббойлерной дистилляцией HNO_3 . Стандартные растворы готовили последовательным разбавлением 0,5 М HNO_3 многоэлементных растворов (МЭС). Регистрацию спектров проводили на спектрометре высокого разрешения iCAP-6500 (Thermo Scientific) с ИСП в качестве источника возбуждения с распылительной камерой циклонного типа и пневматическим распылителем типа Conical. Во время измерений применяли аксиальный обзор плазмы. Используются рабочие параметры спектрометра из работы [3].

Оценку ПО комбинированных методик АЭС ДПТ и ИСП проводили по 3s-критерию, сравнение ПО приведено в таблице [1].

Таблица 1

Пределы обнаружения (% масс.) разработанных комбинированных методик

Аналит	ДПТ	ИСП	Аналит	ДПТ	ИСП	Аналит	ДПТ	ИСП
Ag	$5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Ga	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$	Pb	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Al	$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	Gd	$2 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	Pr	-	$1 \cdot 10^{-5}$
As	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-6}$	Hf	$5 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	Re	-	$1 \cdot 10^{-5}$
Au	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Hg	$7 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Sb	$4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$
B	-	$4 \cdot 10^{-6}$	Ho	$7 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	Sc	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Ba	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	In	$4 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-5}$	Sm	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Be	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	K	$5 \cdot 10^{-6}$	-	Sn	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Bi	$1 \cdot 10^{-6}$	-	La	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	Sr	-	$2 \cdot 10^{-7}$
Ca	$2 \cdot 10^{-5}$	-	Li	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-7}$	Ta	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Cd	$2 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	Lu	$5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	Tb	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Ce	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Mg	$1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-8}$	Te	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Co	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	Mn	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	Ti	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Cr	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Mo	$4 \cdot 10^{-6}$	-	Tm	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Cu	$4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-6}$	Na	-	$4 \cdot 10^{-6}$	W	-	$1 \cdot 10^{-5}$
Dy	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Nb	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	Y	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Er	$6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	Nd	-	$9 \cdot 10^{-6}$	Yb	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Eu	$6 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$	Ni	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	Zn	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Fe	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	P	-	$5 \cdot 10^{-6}$	Zr	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$

Как видно из таблицы [1] методики позволяют определять до 46 аналитов при АЭС ДПТ анализе с ПО, лежащими в интервале 10^{-8} – 10^{-4} мас. %; до 50 аналитов при АЭС ИСП анализе с ПО, лежащими в интервале 10^{-8} – 10^{-5} мас. %.

Правильность методик КХА подтверждали экспериментом «введено-найдено». Внутрिलाбораторная прецизионность АЭС ДПТ анализа находится в интервале от 4 до 33 %; АЭС ИСП анализа – от 2 до 22 %.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР ИИХ СО РАН №_{госрегистрации} 0300-2016-0020.

Список литературы

1. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М. : Наука, 2003. С. 236.
2. Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Атомно-эмиссионный спектральный анализ диоксида германия с предварительным концентрированием примесей // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 50–55.
3. Цыганкова А.Р., Макашова Г.В., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. Анализ триоксида молибдена методом ИСП-АЭС // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 2. С. 182–186.

УДК 519.6, 541.124/128

ОСОБЕННОСТИ ФОТОДЕГРАДАЦИИ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ- ИЗЛУЧЕНИЯ

FEATURES OF PHOTO DECOMPOSITION OF 2,4-DICHLOROPHENOXY ACID IN THE PRESENCE OF HUMIC ACIDS UNDER THE ACTION OF UV RADIATION

Кудлацкая А.А., Соколова И.В., Наумова Л.Б.
Kudlatskaya A.A., Sokolova I.V., Naumova L.B.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: kudlatskayaaa@mail.ru

The spectral-luminescent properties of humic acids differing in the genesis of organic raw materials and their influence on the photochemical decomposition of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid when irradiated with UV light in stationary conditions are investigated.

Гуминовые кислоты являются высокомолекулярными, полифункциональными соединениями ароматической, гетероциклической и алициклической природы, образуемыми продуктами окислительной деградации компонентов биомассы. Они обладают широким спектром различных химических, физико-химических и биологических свойств. Наличие большого количества функциональных групп в составе, как ароматического каркаса, так и алифатической периферии, обеспечивает высокую комплексообразующую способность ГВ и их способность участвовать в окислительно-восстановительных реакциях [1]. Благодаря этому ГВ оказывают значительное влияние на поведение тяжелых металлов и органических загрязняющих веществ в почвенных и водных системах

Способность ГК связывать органические загрязнители изменяется при модификации их функционального состава и физико-химических свойств. Модификацию ГК можно осуществить различными способами: облучением видимым или УФ-светом, механоактивацией, химическими методами. [2].

В качестве объектов исследования использовали ГК, выделенные из образцов торфа низинного и верхового типа месторождения «Тёмное» Томской области. Степень разложения торфа верхового типа – 10–13%, зольность – 2–3%; низинного типа – 30–35%, зольность – 8–10%. Для проведения исследования был взят стандартный коммерческий препарат гуминовых кислот Aldrich (ГКА). Code: 22709097 53680-50G.

В роли гербицида была выбрана 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д), химическая чистота 98% (фирмы «ALDRICH», Code: 261866-56 01429AO).

В качестве источников УФ излучения для фотохимических исследований были использованы уникальные импульсные эксилампы: лампа на рабочих молекулах KrCl с параметрами $\lambda_{\text{изл}} \sim 222$ нм, $\Delta\lambda = 5\text{--}10$ нм, $W_{\text{пик}} = 18$ мВт/см², $f = 200$ кГц, длительность импульса 1 мкс; эксимерная лампа на рабочих молекулах Xe₂, $\lambda_{\text{изл}} \sim 172$ нм, $\Delta\lambda = 15\text{--}17$ нм, $W_{\text{пик}} = 17$ мВт/см², $f = 40\text{--}80$ кГц, длительность импульса 250—300 мкс, которые были разработаны под руководством проф. В.Ф. Тарасенко в Институте сильноточной электроники СО РАН, г. Томск [3].

Спектры поглощения и флуоресценции 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в присутствии гуминовых кислот демонстрируют сложнейшую природу взаимодействия данных веществ между собой. В системе ГК – гербицид гуминовые кислоты могут создавать активные формы кислорода после облучения и фотоиндуцировать превращения гербицидов [2].

Изучение влияния ГК на фотодegradацию 2,4-Д исследовали в условиях УФ-света в стационарном режиме с использованием KrCl-эксилампы ($\lambda=222$ нм) и в условиях проточного фотореактора. Был получен модельный раствор, полученный путем смешивания раствора ГК ($C=0,5$ г/л) и раствора 2,4-Д ($C=0,5$ г/л). На рисунках 2, 3 представлены спектры поглощения полученных модельных растворов. На спектрах видно, что к 60 минуте облучения характерный для 2,4-Д пик заметно видоизменяется, образуются продукты фотолитиза. Увеличение продолжительности облучения способствует более глубокой конверсии 2,4-Д.

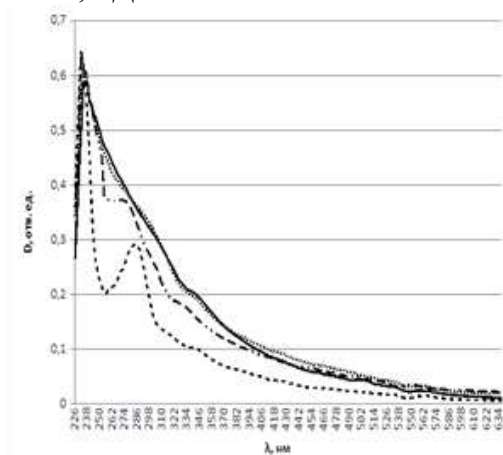


Рис. 1. Спектры поглощения 2,4-Д в присутствии ГК (Aldrich, в соотношении концентраций 1:1) после облучения в стационарном режиме KrCl-эксилампой с $\lambda=222$ нм в течение различного времени

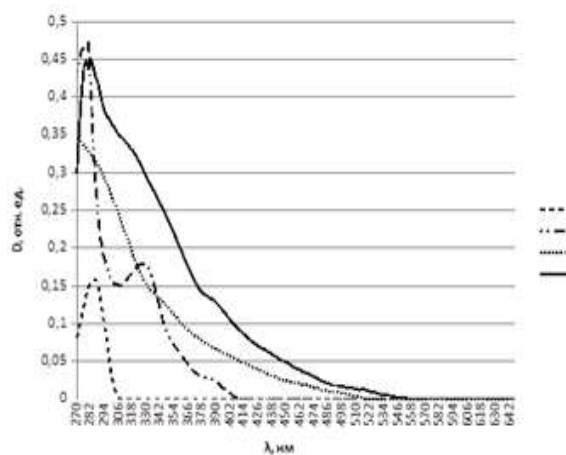


Рис. 2. Спектры поглощения 2,4-Д в присутствии ГК (ГК, выделенные из низинного торфа, в соотношении концентраций 1:1) после облучения в стационарном режиме KrCl-эксилампой с $\lambda=222$ нм в течение различного времени

Достаточно эффективным способом увеличения фотодegradации токсикантов является использование проточного фотореактора. Применение проточного фотореактора для процессов degradation органических соединений имеет несколько особенностей, среди которых значительно большая площадь поверхности возбуждения (188,2 см²) по сравнению со стационарным фотолитизом (25,6 см²), что позволяет, используя те же экспериментальные условия (объем раствора, длина волны излучения), добиться увеличения степени degradation исходного соединения.

Исследуемые образцы ГК показали разную активность в процессах фотодegradации гербицида. Это может быть обусловлено тем, что анализируемые образцы ГК обладают различными структурными особенностями и имеют различные условия формирования.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 4.6027.2017/8.9. и при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

Список литературы

1. Картюк Л.А. Алкоксильные производные гуминовых веществ: синтез, строение и сорбционные свойства : дис. канд. хим. наук. М., 2008. 87 с.
2. Нечаев Л.В. Взаимодействие гуминовых кислот верхового торфа и их фракций с нафталином в водных средах : дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2014. 111 с.
3. Вершинин Н.О. Фотодеградация водных растворов 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты под действием УФ-излучения : дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2015. 140 с.
4. Воликов А.Б. Синтез, свойства и применение силанольных производных гуминовых веществ для минимизации последствий загрязнения окружающей среды : дис. ... канд. хим. наук. М., 2018. 157 с.

УДК 536.461; 536.25

МОДЕЛИРОВАНИЕ УДЕРЖИВАНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ MODELING THE NITROGEN-CONTAINING HETEROCYCLES RETENTION UNDER CONDITIONS OF HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

**Курнышева Ю.П., Курбатова С.В.
Kurnysheva Y.P., Kurbatova S.V.**

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
г. Самара, Россия
e-mail: kurnyshevay@mail.ru

The dependence of the 1,2,4-triazole derivatives retention on the sorbate molecules structure, the eluent composition and the sorbents nature under the conditions of reversed-phase high-performance liquid chromatography has been investigated. The role of specific interactions in sorption from water-acetonitrile eluent is shown.

Неослабевающий интерес исследователей к разнообразным производным азотистых гетероциклов обусловлен, прежде всего, широким спектром их практического применения в качестве полимеров, красителей, ингибиторов коррозии, оптических отбеливателей и т.п. [1-3]. Ароматические гетероциклы, кроме того, являются интересными моделями при исследовании взаимосвязи между строением и физико-химическими свойствами соединений, что связано с разнообразием молекулярных структур и, таким образом, с возможностью их участия в различного рода внутри- и межмолекулярных взаимодействиях. Важным инструментом исследования такой взаимосвязи является высокоэффективная жидкостная хроматография, позволяющая реализовывать широкий спектр межмолекулярных взаимодействий за счет варьирования природы как сорбента, так и элюента.

Целью настоящей работы явилось исследование взаимосвязи между строением некоторых производных 1,2,4-триазола и их сорбционными характеристиками в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ).

В качестве сорбентов были использованы сверхсшитый полистирол, пористый графитированный углерод и октадецилсиликагель, элюент – смеси вода – ацетонитрил в разных объемных соотношениях. Физико-химические характеристики сорбатов (липофильность, поляризуемость, ван-дер-ваальсов объем, площадь поверхности, дипольный момент) рассчитывали с помощью программы *Spartan 14*. Оптимизацию геометрии молекул проводили полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ в рамках ограниченного метода Хартри – Фока по *Polak – Ribiere*. Начальная геометрия молекул гетероциклов была выбрана по справочным данным, заложенным в систему программы.

Как известно, физико-химические свойства ароматических гетероциклов определяются преимущественно природой взаимодействия неподеленных электронных пар гетероатома и электронов циклической системы. В молекулах, выбранных нами в качестве объектов исследования производных 1,2,4-триазола присутствуют окси- и гидроксигруппы в различных положениях триазольного фрагмента, связанные с насыщенными или ароматическими углеводородными радикалами. Такое строение аналитов способствует вариациям их физико-химических характеристик в достаточно широких пределах. Так, например, значения липофильности исследованных соединений изменяются в диапазоне от 0,58 для 1,2,4-триазола до 2,68 для 1-[4-(бензилокси)бензил]-1Н-триазола, значения объема молекул лежат в пределах 66–280 Å³, дипольного момента – от 2,95 до 5,3, что приводит к существенному разнообразию сорбционных характеристик исследованных соединений.

Изучение корреляций между указанными величинами и сорбционными характеристиками производных триазола показало в целом симбатность в их изменении при отсутствии строгой пропорциональности, существование которой предполагается в соответствии с моделями хроматографического удерживания, известными из литературы. Отсутствие строгой линейной зависимости между значениями фактора удерживания, параметрами строения и составом подвижной фазы связано, прежде всего, с возможностью специфических взаимодействий в объеме элюента, приводящих к протеканию процессов сольватации, образования гомо- или гетероассоциатов в растворе. Аналогичные закономерности были получены нами ранее для производных 1,2,4-триазина, бензотриазола, хинолина.

Еще одной причиной сложных зависимостей между удерживанием и физико-химическими параметрами молекул сорбатов является возможность реализации специфических взаимодействий в системе сорбат – сорбент, обусловленных разнообразием химической структуры и способов изготовления некоторых сорбентов. Так, несмотря на то, что в условиях ОФ варианта ВЭЖХ удерживание молекул сорбата определяется, главным образом, дисперсионными силами, в случае сверхсшитого полистирола возможно появление вклада в сорбцию специфических π - π -взаимодействий между ароматическими фрагментами поверхности сорбента и молекул сорбатов. При сорбции на пористом графитированном углеводе сказывается влияние так называемого эффекта полярного удерживания, связанного с электростатическими взаимодействиями между полярными молекулами адсорбатов и индуцированными зарядами на поверхности сорбента, а для силикагеля – взаимодействие молекул сорбатов с остаточными, немодифицированными силанольными группами, присутствующими на поверхности сорбента. При хроматографировании азотистых гетероциклов данные особенности проявляются в аномально высоком удерживании полярных сорбатов на пористом графитированном углеводе, а также значительном удерживании на сверхсшитом полистироле веществ, молекулы которых включают ароматические фрагменты, и веществ, склонных к образованию водородных связей, – на октадецилсиликагеле.

Существенному удерживанию исследованных производных триазола способствует также плоская поверхность углеродного сорбента и значительная пористость сверхсшитого полистирола, при этом весьма важной оказывается роль стереохимии молекул сорбатов.

Список литературы

1. Zhao L., Zhu L., Lee H.K. Analysis of aromatic amines in water samples by liquid–liquid–liquid microextraction with hollow fibers and high-performance liquid chromatography // J. Chromatogr. A. 2002. Vol. 963. P. 87.
2. Pino V., Afonso A.V., Gonzalez V., Hinze W.L. Reversed Phase Liquid Chromatographic Method for Separation and Determination of Positional Isomeric Mono- and Di-substituted Anilines and Phenols on an *R,S*-Hydroxypropyl Ether β -Cyclodextrin Column // J. Liquid Chromatogr. Relat. Techn. 2003. Vol. 26. P. 1.
3. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига : Зинатне, 1988, 390 с.

4. Hennion M.-C., Coquart V., Guenu S., Sella C. Retention behaviour of polar compounds using porous graphitic carbon with water-rich mobile phases // J. Chromatogr. A. 1995. Vol. 721. P. 287–301.

УДК 543.51/543.423.1

РАЗРАБОТКА ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ И КОМБИНИРОВАННЫХ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ И МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДИК АНАЛИЗА КАДМИЯ И ЕГО ОКСИДА
THE DEVELOPMENT OF INSTRUMENTAL AND COMBINED ATOMIC-EMISSION AND MASS-SPECTRAL TECHNIQUES FOR ANALYSIS OF CADMIUM AND ITS OXIDE

Лундовская О.В.¹, Цыганкова А.Р.^{1,2}, Медведев Н.С.¹, Сапрыкин А.И.^{1,2}
Lundovskaya O.V.¹, Tsygankova A.R.^{1,2}, Medvedev N.S.¹, Saprykin A.I.^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

e-mail: lundovskaya@niic.nsc.ru

The instrumental techniques for the quantitative chemical analysis of cadmium and its oxide were developed. The optical emission one with inductively coupled plasma (ICP-OES) allows us to determine 41 trace elements with detection limits (LODs) in the range from $n \cdot 10^{-7}$ to $n \cdot 10^{-4}$ wt. % and gives the possibility of cadmium purity 5N characterization. The mass spectral with inductively coupled plasma (ICP-MS) analysis technique of the cadmium and its oxide, makes it possible to determine 53 trace elements with LODs at the level $n \cdot 10^{-8}$ – $n \cdot 10^{-4}$ wt. %. To control the cadmium quality for commercially available functional materials such as CdZnTe, it is necessary to provide LODs for determined trace elements at the level of 10^{-6} % wt. and less. The impurities were concentrated after vacuum distillation of the matrix to reduce LODs. The concentrates analysis was performed according to previously developed ICP-OES and ICP-MS techniques. After vacuum distillation, it is possible to determine 48 impurities with LODs $n \cdot 10^{-10}$ – $n \cdot 10^{-6}$ wt. % by the ICP-MS method, 52 by the ICP-OES method with LODs in the range from $n \cdot 10^{-8}$ to $n \cdot 10^{-6}$ wt. %. Both developed techniques allow us to characterize the impurity content of cadmium with a purity not worse than 7N.

Функциональные материалы (ФМ) на основе высокочистого кадмия CdTe, CdZnTe, CdHgTe, CdS, CdSe, CdZnTe:In обладают набором уникальных характеристик: высокая чувствительность и селективность к разным видам электромагнитного излучения; индифферентность к магнитному полю и др. Оксидные монокристаллы CdWO₄ (CWO), на основе высокочистого оксида кадмия находят применение в лазерной физике, фотокатализе и электронике [1]. Эффективность применения ФМ и качество монокристаллов во многом зависит от отклонений в стехиометрии, дефектов кристаллической решетки и, в особенности, от концентрации примесных элементов – потенциальных носителей электрического заряда, зачастую определяющих тип проводимости полупроводниковых материалов (*n*-тип, *p*-тип). В настоящее время исследователи не обладают достаточным объемом информации о влиянии конкретных примесей на свойства полупроводниковых ФМ. Поэтому приоритетными методами для контроля чистоты подобных объектов являются многоэлементные методы, к которым относятся методы атомной эмиссии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП и МС ИСП).

В настоящее время государственными стандартами нормируется примесный состав марочного кадмия чистотой от 2N до 6N. В ходе научно-исследовательской работы были разработаны инструментальные методики количественного химического анализа кадмия и его оксида. АЭС ИСП методика [2] позволяет определять 41 примесный элемент с пределами обнаружения (ПО) на уровне $n \cdot 10^{-7}$ – $n \cdot 10^{-4}$ мас. % и даёт возможность характеристики кадмия чистотой 5N. МС ИСП методика анализа кадмия и его оксида позволяет определять 53 аналита с ПО в диапазоне $n \cdot 10^{-8}$ – $n \cdot 10^{-4}$ мас. %. С использованием данной методики может

быть исследован образец кадмия и его оксида чистотой 4N. Следует отметить, что при проведении МС анализа для следующих технологически важных примесей: Ag, As, Bi, Co, Ga, Hg, Pb, Sb, Sn, Te, ПО на порядок ниже, чем в [Ошибка! Закладка не определена.]. инструментальные АЭС ИСП и МС ИСП методики позволяют экспрессно оценить примесный состав кадмия и его оксида чистотой 5N и 4N.

Для контроля качества коммерчески доступных ФМ, например, CdZnTe чистотой 7N, необходимо обеспечение ПО на уровне 10^{-6} % мас. и менее. Поэтому перспективно сочетание отделения основы с возможностями инструментальных методов для снижения ПО.

Отделение основы кадмия проводили вакуумной отгонкой, примеси концентрировали в собственной оксидной пленке. Во время отгонки контролировали температуру и давление в камерах для отгонки. Кварцевую чашечку и установку для отгонки предварительно тщательно очищали и мыли с использованием кислот в специально оборудованной чистой комнате, переносили полученные концентраты в полипропиленовые пробирки в чистом боксе из оргстекла. Анализ концентратов проводили согласно разработанным ранее АЭС ИСП и МС ИСП методикам. Было установлено, что после вакуумной отгонки возможно определять 48 элементов примесей с ПО $n \cdot 10^{-10}$ – $n \cdot 10^{-6}$ мас. % методом МС-ИСП, 52 – методом АЭС ИСП с ПО на уровне $n \cdot 10^{-8}$ – $n \cdot 10^{-6}$ мас. %. Обе разработанные методики позволяют охарактеризовать примесный состав кадмия чистотой 7N. В табл. представлено сравнение полученных ПО.

Т а б л и ц а

Сопоставление полученных ПО для инструментальных методик и методик с предварительным отделением основы

Методика [Ошибка! акладка не определена.]	Отделение Cd вакуумной отгонкой АЭС ИСП	Инструментальная ИСП МС	Отделение Cd вакуумной отгонкой МС ИСП	ПО, мас. %
–	–	–	Ho, Lu, Re, Tb, Tm,	$n \cdot 10^{-10}$
–	–	–	Ag, Au, Ba, Be, Co, Dy, Er, Ga, Hf, La, Mn, Nd, Pb, Sm, Ta, V, Yb	$n \cdot 10^{-9}$
–	Ba, Li, Lu, Mg, Mn, Sr, Y, Yb	Er, Ho, Lu, Pr, Tb, Tm, Yb	Al, Bi, Cr, Cu, Gd, In, Mg, Mo, Nb, Ni, Rb, Sb, Sn, Sr, Te, Ti, Y, Zr	$n \cdot 10^{-8}$
Ba, Be, Cu, Li, Mg, Mn, Nb, Sr, V, Zn, Zr	Ag, Au, B, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ho, La, Mo, Na, Ni, Sn, Ti, V, Zn, Zr	Be, Ce, Co, Ga, Gd, Hf, La, Mn, Nb, Rb, Re, Sb, Sm, Sr, Ta, V, Y, Zr,	B, Ca, Ce, K, W, Zn	$n \cdot 10^{-7}$
Al, As, Ca, Cr, Ga, Hf, Mo, Ni, P, Re, Sb, Ti	Al, As, Ce, Ga, Gd, Hf, In, K, Nb, Pb, Pr, Rb, Re, Sb, Se, Si, Sm, Ta, Tb, Te, Tm, Nd, W	As, Au, Ag, Ba, Cr, Cu, Dy, Eu, Hg, Mo, Nd, Ni, Pb, Sc, Sn, Te, Ti, Tl, W	Fe, Li	$n \cdot 10^{-6}$
Ag, Au, B, Co, Fe, Hg, In, K, Na, Pb, Rb, Se, Si, Sn, Ta, W,	Bi	Al, B, Bi, In, Li, Mg, Se, Zn	–	$n \cdot 10^{-5}$
Bi, Te	–	Ca, Fe	–	$n \cdot 10^{-4}$

Из табл. видно, что концентрирование для АЭС ИСП методики снижает ПО для Ag, Au, B, Co, Fe, Na, Sn, Te на 2 порядка; для МС ИСП ПО снижен на 2 порядка для следующих примесей: Tb, Ho, Lu, Be, Co, V, Mn и т.д. Для технологически важной примеси Pb ПО снижен на 3 порядка. Недостатком методики с отделением основы вакуумной дистилляцией является длительная процедура анализа и потеря ряда примесей (например, P, Hg, As). Внутрिलाбораторная прецизионность разработанной методики не превышает 35 %.

Список литературы

1. *Atuchin V.V., Galashov E.N., Khyzhun O.Y., Bekenev V.L., Pokrovsky L.D., Borovlev Yu.A., Zhdankov V.N.* // Low thermal gradient Czochralski growth of large CdWO₄ crystals and electronic properties of (010) cleaved surface // *J. Solid State Chem.* 2016. Vol. 236. P. 24–31.
2. *Lundovskaya O.V., Tsygankova A.R., Petrova N.I., Saprykin, A.I.* // Analysis of cadmium and cadmium oxide by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *J. Anal. Chem.* 2018. Vol. 73. P. 877–883.

УДК 53.05 : 612.792.1

К ВОПРОСУ О ДИСТАНЦИОННОМ КОНТРОЛЕ ПОТООТДЕЛЕНИЯ TO THE QUESTION OF REMOTE MONITORING OF REMOVAL

**Макарова А. В., Князькова А.И.
Makarova A.V., Knyazkova A.I.**

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: alena.makarova6911@mail.ru

In the creation of safety devices, an important role belongs to devices for the remote determination of psycho-emotional state. The radio wave spectra of solutions of NaCl and NH₂CONH₂ salts that make up human sweat were studied. The studies were carried out using time-domain spectroscopy in a wide range of radio frequencies (0,3–3,5 THz). Plots with spectral behavior characteristic of these components are shown that allow solving the problem of radio wave identification of these salts.

Одним из возможных приборных методов дистанционного контроля потоотделения, характеризующего стрессовое состояние человека, может выступать радиоволновое определение спектральных компонент, характерных для веществ, входящих в состав пота [1].

В состав пота человека, кроме воды, входит более десятка различных солей. Из них основные по концентрации: хлорид натрия (NaCl) и мочевины (NH₂CONH₂) [2]. В связи с этим целесообразно исследовать спектры растворов этих солей в широком диапазоне частот для нахождения характерных линий поглощения, позволяющих дистантно контролировать потоотделение [3].

В предлагаемой работе проведены измерения спектров поглощения растворов солей хлорида натрия (0,9 %) и мочевины (1:10 отн. масс) в диапазоне частот 0,3–3,5 ТГц. Измерения проводились с помощью тайм-доменного спектрометра «Т-Спес», особенностью которого является облучение исследуемого объекта сверхкоротким импульсом, регистрация отклика и, далее, Фурье преобразование этого сигнала, позволяющее получить частотный спектр.

Схема измерений радиоволновых спектров растворов солей приведена на рисунке 1.

Луч накачки, попадая на диафрагменный делитель пучка BS1, разделяется на два пучка. Коэффициент деления связан соотношением 55:45 и не зависит от поляризации лазерного излучения. Зеркала M1 и M2 используются, чтобы направлять луч на излучатель через линию быстрой задержки. Данная линия задержки построена на основе полого уголкового отражателя HLR1,двигающегося с частотой 10 Гц, закрепленного на быстро колеблющейся линейной обмотке, и двух призм с углом 90° (PR1), неподвижно закрепленных напротив уголкового отражателя. После линии быстрой задержки луч накачки направляется на ТГц излучатель с помощью зеркала M2. Линза L1 фокусирует луч накачки в зазор на фотопроводящей антенне [4].

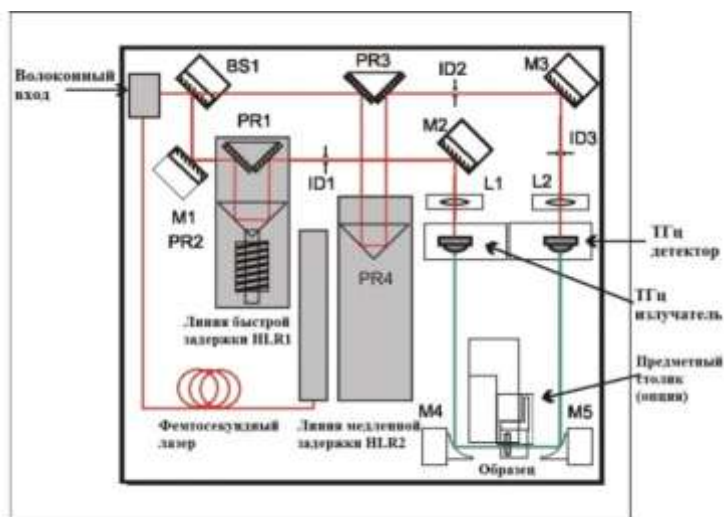


Рис. 1. Схема измерений радиоволновых спектров растворов солей [4]

Вторая часть луча накачки направляется на линию медленной задержки, состоящей из пологого уголкового отражателя или призмы PR4 на шаговом двигателе и неподвижно закрепленной призмы PR3 или зеркал. Далее луч направляется на антенну детектора зеркалом M3. Линза L2 фокусирует луч накачки в зазор на фотопроводящей антенне.

Линия медленной задержки является опциональной и требуется только в тех случаях, когда требуется более хорошее спектральное разрешение или исследуются очень толстые образцы [4].

Преобразование Фурье, взятое от волнового фронта, дает спектральное содержание ТГц излучения. Сравнение спектров с образцом и без образца на пути распространения ТГц излучения (или отраженного от образца) дает спектр поглощения (отражения) исследуемого вещества.

На рис. 2 (а, б) показаны результаты измерений спектров поглощения растворов указанных солей в диапазоне до 3 ТГц. Видно, что поглощение натрия хлорид по отношению к раствору мочевины несколько выше в диапазоне частот 0,38–0,9 ТГц.

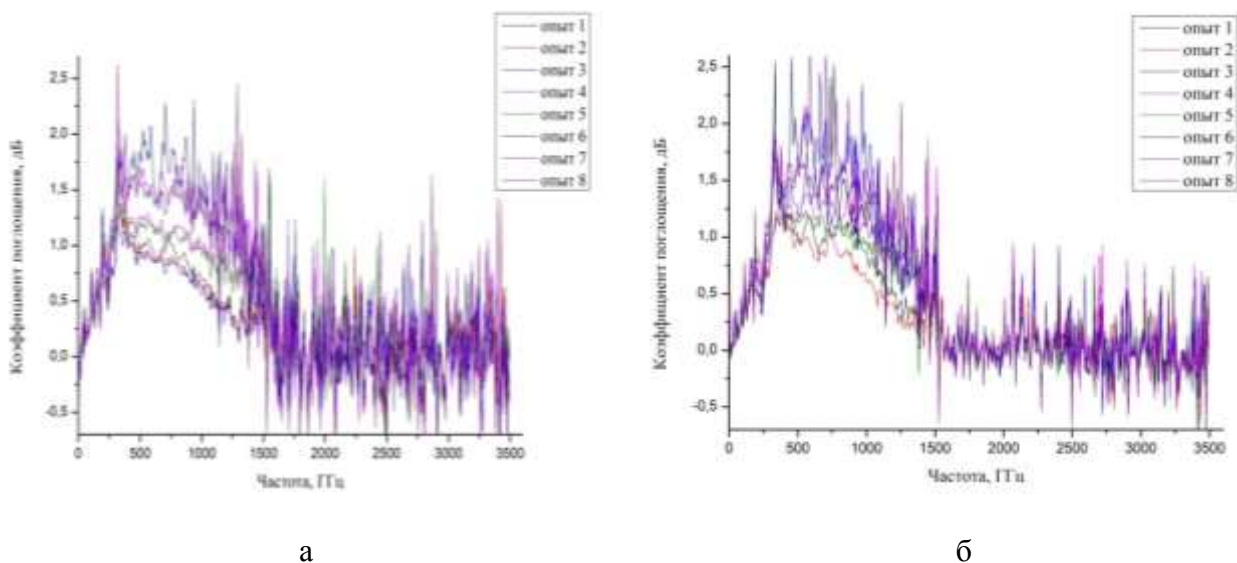


Рис.2. Спектр поглощения раствора: а – карбамида, измеренный 8 опытами, б – хлорида натрия, измеренный 8 опытами

Кроме того, концентрация соли в рассматриваемых солевых растворах: натрия хлорид 9 % и мочевины 1:10 отн. масс является достаточной для дальнейшего анализа и нахождения характерных спектральных линий.

Список литературы

1. *Berlovskaya E.E., Sinko A.S.* Prerequisites of human stress states diagnostics with the use of THz radiation // Conference: International Conference Laser Optics (ICLO), 2018. June.
2. *Кирьянова В.В.* Перспективы применения электромагнитных волн терагерцового диапазона в физиотерапии (ретроспективный обзор). Физиотерапия, 2016. 215 с.
3. Метод импульсной спектроскопии. URL: <http://fizmathim.com/razvitie-metodov-impulsnoy-teragertsovoy-spektroskopii-i-introskopii> (дата обращения 15.12.2018).
4. Система для ТГц спектроскопии с разрешением по времени. Техническое описание и руководство пользователя. 2016. 17 с. URL: <https://www.czl.ru/tgroups/terahertz-spectroscopy/> (дата обращения 19.12.2018).

УДК 543.51

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИОННО-СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКИ И ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ ПРОБ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПРЕДЕЛОВ ОБНАРУЖЕНИЯ ПРИ ИСП-МС АНАЛИЗЕ МОЛИБДЕНА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ USING OF COLLISION CELL AND ELECTROTHERMAL VAPORIZATION DEVICE FOR DECREASING OF LIMITS OF DETECTION FOR ICP-MS ANALYSIS OF HIGH-PURITY MOLYBDENUM

Медведев Н.С.¹, Толстова П.О.^{1,2}, Сапрыкин А.И.^{1,2}
Medvedev N.S.¹, Tolstova P.O.^{1,2}, Saprykin A.I.^{1,2}

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: medvedev@niic.nsc.ru

The aim of this paper is reduce the limits of detection (LODs) of trace elements for the analysis of high purity molybdenum by the mass spectrometry with inductively coupled plasma. To reduce the polyatomic interferences that limit LODs of impurities, the parameters of the collision cell are optimized. To increase the efficiency of introducing of the samples into the ICP, an electrothermal vaporization device (ETV) was used. The evaluation of the metrological characteristics (LODs, laboratory precision and accuracy of the results) of ICP-MS and ETV-ICP-MS analysis of high-purity molybdenum was performed.

Получение информации о физико-химических свойствах веществ высокой чистоты, не обусловленных влиянием примесных элементов, является фундаментальной задачей [1]. Для этого требуется их глубокая очистка, требующая осуществление контроля содержания примесей. Это делает необходимым разработку многоэлементных методик количественного химического анализа с низкими пределами обнаружения (ПО) определяемых элементов.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) это один из наиболее информативных методов количественного химического анализа в настоящее время. Этот метод отличают многоэлементность (возможно определение содержания 60–80 элементов), низкие ПО (абсолютные ПО находятся на уровне 10^{-13} – 10^{-11} г) и линейный динамический диапазон в 6–8 порядков.

Традиционно пробы для ИСП-МС анализа переводят в растворы, после чего растворы вводят в ИСП при помощи пневматического распыления. Пневматическое распыление характеризуется высокой стабильностью аналитического сигнала, простотой и универсальностью, однако имеет ряд недостатков. К ним можно отнести низкую

транспортную эффективность, возможность внесения неконтролируемых загрязнений, значительное разбавление пробы, приводящее к снижению аналитического сигнала и возрастанию сигнала фона. Значительное снижение пределов обнаружения аналитов можно реализовать путем применения электротермического испарения (ЭТИ) для введения проб в ИСП. Этот способ ввода проб основан на испарении малых объемов проб с резистивно нагреваемой подложки и их последующем переносе в ИСП потоком инертного газа. Эффективность переноса пробы в ИСП при ЭТИ составляет 20–80 %, тогда как эффективность пневматического распыления обычно не превышает 2–4 % [2, 3].

Полиатомные интерференции это одно из ограничений метода ИСП-МС. Наложения сигналов полиатомных ионов с тем же значением m/z , что и у аналитических изотопов приводят к ухудшению ПО аналитов и в ряде случаев затрудняют проведение количественных измерений. Один из способов снижения полиатомных интерференций это использование реакционно-столкновительных ячеек. Ионный поток, проходя через ячейку, взаимодействует с молекулами газа и претерпевает изменения, в результате которых становится возможным разделить ионы аналитов и мешающие ионы [4]. Целью настоящей работы являлось изучение возможности снижения пределов обнаружения при ИСП-МС анализе молибдена высокой чистоты с использованием реакционно-столкновительной ячейки и электротермического испарения проб.

Проведено изучение матричных влияний при ИСП-МС анализе молибдена. Выбрана степень разбавления анализируемых проб, обеспечивающая наименьшие ПО аналитов. Установлено влияние инструментальных параметров (мощности ИСП, распылительного потока) на величину аналитического сигнала и сигнала фона. Для снижения полиатомных интерференций оптимизирован поток гелия через реакционно-столкновительную ячейку и параметры ионной оптики ИСП-МС спектрометра. Показано, что применение реакционно-столкновительной ячейки позволяет снизить ПО ряда аналитов в 10–50 раз. Для дополнительного снижения ПО аналитов использовали альтернативный высокоэффективный источник введения проб в ИСП: электротермическое испарение. Выбрана температурная программа ЭТИ, изучено испарение основы пробы и аналитов. Выполнена оценка метрологических характеристик (пределов обнаружения, внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов) ИСП-МС и ЭТИ-ИСП-МС анализа молибдена высокой чистоты.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00039).

Список литературы

1. *Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И.* Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М. : Наука, 2003, 236 с.
2. *Schmertmann S.M., Longt S.E, Browner R.F.,* Sample introduction studies with a graphite rod electrothermal vaporiser for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* 1987. Vol. 2. P. 687–693.
3. *Schaffer U., Krivan V.* A graphite furnace electrothermal vaporization system for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Analitycal Chemistry.* 1998. Vol. 3. (70). P. 482–490.
4. *Лейкин А.Ю., Якимович П.В.* Системы подавления спектральных интерференций в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Журнал аналитической химии.* 2012. № 8 (67). С. 752–762.

УДК: 62-501.72:556

**ПРОТОТИП МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕТЕКТОРА - ГАЗОАНАЛИЗАТОРА
ДЛЯ СИСТЕМ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА.
PROTOTYPE OF THE MULTIPURPOSE DETECTOR - THE GAS ANALYZER FOR
SYSTEMS OF ENVIRONMENTAL MONITORING.**

**Моисеев Д.Н.^{1,2}, Свиридёнok А.И.²
Moiseyev D.N.^{1,2}, Sviridyonok A.I.²**

¹Научно-исследовательская лаборатория автоматизированных систем экологического мониторинга, Тула, Россия

²Гродзенскі філіял «Навукова-даследчы цэнтр праблем рэсурсазберажэння» Дзяржаўнай навуковай установы «Інстытут цепла- і масаабмену імя А.В. Лыкава Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі»

e-mail: director@asemlab.net

So, detection and concentration monitoring (mapping) of growing pollution is very important issue. This system is designed by using microcontroller of hardware and uses chemo resistive (MOS) sensors for detection of gas. It is highly sensitive and its detection range is 10–10000 ppm. Also GSM module is used for communication purpose.

В последние несколько лет атмосфера Земли становится все более нестабильной из-за растущего загрязнения. Основной причиной загрязнения является промышленность и увеличение количества транспортных средств. В связи с растущей проблемой загрязнения окружающей среды вредными выбросами обнаружение и мониторинг концентрации (картирование) загрязняющих газов является очень важной задачей. Для решения данной задачи постоянно совершенствуются уже имеющиеся и разрабатываются новые аппаратные средства экологического мониторинга. Описываемое в данной работе устройство-прототип, управляемое микроконтроллером, предназначено для детектирования наличия загрязняющих газов (CO, CO₂, CH₄, O₃, H₂S, NO₂, NH₃) и определения их концентраций посредством хеморезистивных (MOS) датчиков газа на основе диоксида олова. Измеренные результаты концентраций газов отображаются на дисплее устройства в динамическом режиме и фиксируются на flash-карте с привязкой по GPS-координате для каждого выполненного измерения. Таким образом, помимо непосредственного отображения прибором концентраций загрязняющих газов, создаётся массив данных, позволяющий во времени и пространстве картировать результаты измерений.

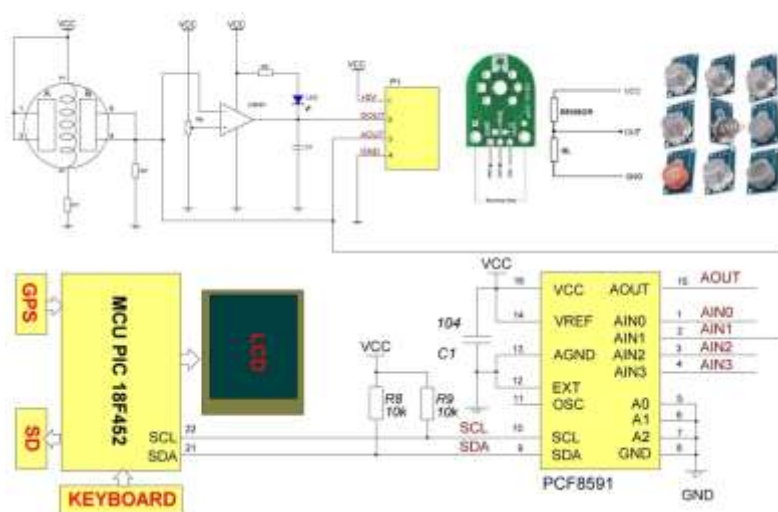


Рис. 1. Структурно-принципиальная схема устройства

Картридж с датчиками собран в отдельном корпусе и может подключаться непосредственно к регистрирующему устройству с помощью разъёма или кабеля длиной не более 10 м. Оцифровка показаний датчиков осуществляется посредством ADC PCF8591, имеющим возможность подключения одновременно четырёх датчиков. Результаты измерений с ADC передаются микроконтроллеру по двух проводной шине данных I2C, рис.1. При необходимости можно подключить ещё несколько модулей ADC PCF8591 с датчиками к этой же шине данных, но обычно, бывает достаточно двух таких модулей с восемью различными газовыми датчиками.

В устройстве задействованы следующие датчики газов: MQ131, MQ2, MQ4 и MQ7. Калибровка показаний газовых датчиков проводилась по стандартным методикам, учитывая рекомендации содержащиеся в технической документации фирмы производителя датчиков [1–4].



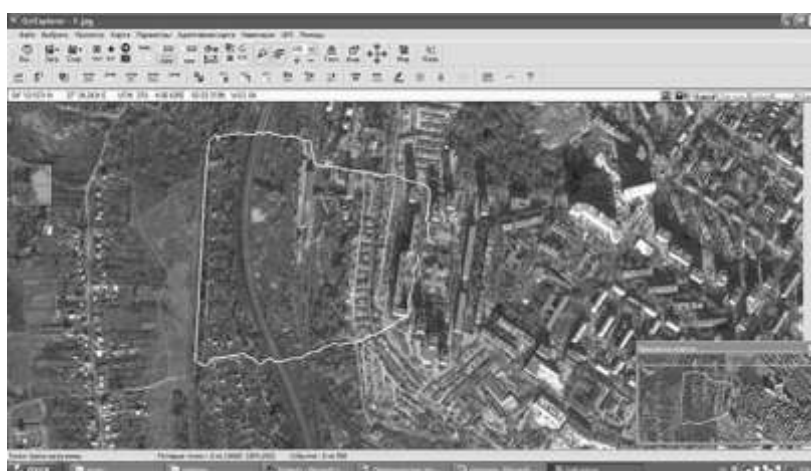
а

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1										
2	54,16665	54,166648	37,562831	0,22	199,5	0	0	0	0	0
3	37,56283	54,166656	37,562816	0,47	199,2	0	0	0	0	0
4	0,22	54,166656	37,562786	0,64	197,6	0	0	0	0	0
5	199,5	54,166667	37,562759	0,37	196,2	0	0	0	0	0
6	0	54,166679	37,562720	0,7	194,1	0	0	0	0	0
7	0	54,166679	37,562709	0,33	192,7	0	0	0	0	0
8	0	54,166687	37,56269	0,99	191,4	0	0	0	0	0
9	0	54,166706	37,562664	2,84	190,3	0	0	0	0	0
10	0	54,166706	37,56266	0,65	191,9	0	0	0	0	0
11	17 12.28	54,166679	37,562606	1,33	186,3	0	0	0	0	0
12	\$	54,166687	37,562602	4,13	185,4	0	0	0	0	0
13	54,16666	54,166706	37,562606	4,12	185,6	0	0	0	0	0
14	37,56282	54,166717	37,562606	6,9	184,9	0	0	0	0	0
15	0,47	54,166751	37,562595	3,09	184,2	0	0	0	0	0
16	199,2	54,166755	37,562614	2,5	184,3	0	0	0	0	0
17	0	54,16677	37,562644	3,33	184,6	0	0	0	0	0
18	0	54,166782	37,562641	2,95	183,1	0	0	0	0	0
19	0	54,166812	37,562614	2,66	181,9	0	0	0	0	0

в



б



г

Рис. 2.

В качестве GPS – модуля применён модуль NEO-6M [5], передающий в MCU координаты, мировое время, значение высоты над уровнем моря, скорость передвижения, количество видимых спутников и качество связи с ними пакетом данных NMEA [6] протоколом по RS232 интерфейсу связи с микроконтроллером. Полученные данные с модуля

GPS+ показания измерений газовыми датчиками фиксируются на SD – карте и отображаются графическим LCD устройства следующим образом, рис. 2 (а, б).

По полученным данным, с помощью специально разработанного программного обеспечения, может быть построен трек на карте, с соответствующими показаниями распределения загрязнений атмосферы рис. 2 (в, г). Таким образом, созданное устройство вполне может быть использовано для мониторинга воздуха в полевых условиях экспедиционными группами исследователей экологов на природоохранных или промышленных территориях.

Список литературы

1. Henwei Electronics Co., LTD. ASEM LAB, LTD, [URL:http://asemlab.net/hanwei_mq-2.pdf](http://asemlab.net/hanwei_mq-2.pdf)
2. Henwei Electronics Co., LTD. ASEM LAB, LTD, [URL:http://asemlab.net/hanwei_mq-7.pdf](http://asemlab.net/hanwei_mq-7.pdf)
3. Henwei Electronics Co., LTD. ASEM LAB, LTD, [URL:http://asemlab.net/hanwei_mq-4.pdf](http://asemlab.net/hanwei_mq-4.pdf)
4. Henwei Electronics Co., LTD. ASEM LAB, LTD, [URL:http://asemlab.net/hanwei_mq-131.pdf](http://asemlab.net/hanwei_mq-131.pdf)
5. NEO-6M, [URL:http://asemlab.net/viewtopic.php?f=16&t=75&sid=70026bf67d67628299cc2aa6d5a2f3aa](http://asemlab.net/viewtopic.php?f=16&t=75&sid=70026bf67d67628299cc2aa6d5a2f3aa)
6. NMEA, [URL: https://drive.google.com/file/d/106U8KC_75U8_RVonwbZRyOF2Lgv088kD/view](https://drive.google.com/file/d/106U8KC_75U8_RVonwbZRyOF2Lgv088kD/view)

УДК 544.723.54

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ МЕРГЕЛЯ МЕТОДАМИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ STUDYING OF ACID-BASIC PROPERTIES OF MERGEL SURFACE BY METHODS OF POTENTIOMETRIC TITRATION

**Низкохат Е.И., Джигола Л.А., Мифтяева Р.Р.
Nizkohat E.I., Dzhigola L.A , Miftyaeva R.R.**

Астраханский государственный университет, Астрахань, Россия
e-mail: knizkohat.97@mail.ru

The comparative possibility of using data processing techniques for potentiometric titration of aqueous suspensions is considered for the natural marl sorbent, which allows determining the parameters that are a measure of the acid-base properties of the surface.

Для получения эффективных сорбентов и разработки методики сорбционного поглощения ионов металлов [1] необходимо исследование кислотно-основной природы поверхностных центров твердого тела. В данном исследовании природы поверхностных центров мергеля Баскунчакского месторождения Астраханской области использовали рН-метрический метод, основанный на исследовании процессов адсорбции из водных растворов. Эти исследования отражают природу естественного процесса взаимодействия поверхности твердого тела с молекулами воды и ее фрагментами из окружающей среды в предельных условиях. Исследование проводили по нескольким методикам [2].

Для измерения рН суспензий, приготовленных на дистиллированной воде, использовали рН-метр-иономер «Эксперт-001» с комбинированным стеклянным электродом ЭКС-10601/7. Настройка рН-метра проводилась по набору стандарт-титров 2 разряда СТ-12-1 – СТ-12-6 для приготовления рабочих эталонов рН непосредственно перед началом титрования [3].

Определили рН точки нулевого заряда сорбентов методом массового титрования, предложенным Шварцем и сотрудниками для аморфных твердых тел [4]. По экспериментальным результатам строили зависимость $pH = f(m)$ (рис.1).

Для определения изoadсорбционной точки по изменению pH суспензии, использовали метод кислотно-основного титрования, предложенный Фрумкиным-Аткинсоном [2]. По экспериментальным результатам строили зависимости $pH = f(V)$ титранта и экстраполяцией точки пересечения кривых определяли значение изoadсорбционной точки (рис.2).

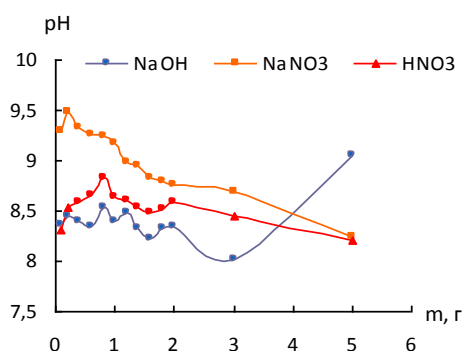


Рис. 1. Кривые зависимости pH растворов от массы сорбента

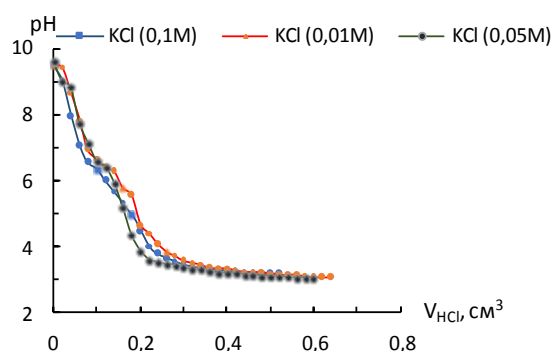


Рис. 2. Кривые титрования в электролите различной молярной концентрации

Для оценки процесса гидратации и гидролиза, которые являются формой выражения изменения свойств системы определяли pH точки нулевого заряда сорбентов методом А.П.Нечипоренко, исследуя ход изменения значений pH суспензии во времени (рис.3). Из положения экстремумов оценивали мгновенную поверхностную реакции, которая указывает на тип апротонных центров, преобладающих на поверхности.

Согласно Зёренсену, изоточка поверхности твердого тела определяется предельным значением pH суспензии при неограниченном увеличении содержания образца в растворе индифферентного электролита (рис. 4).

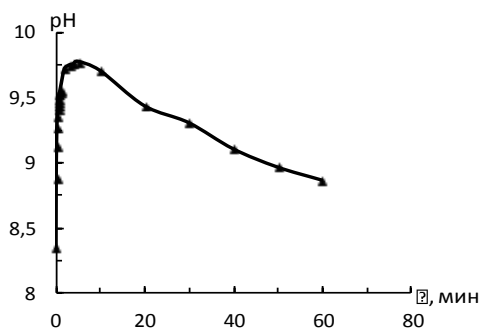


Рис. 3. Кинетическая кривая изменения кислотности мергеля

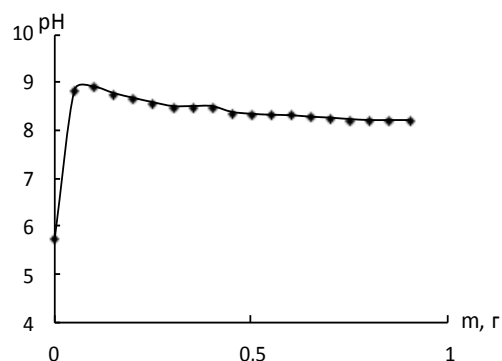


Рис. 4. Зависимость изменения pH суспензии от массы мергеля

Полученные экспериментально результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты изучения кислотно-основных свойств поверхности мергеля

№	Методика	pH _{ТНЗ}
1	Массовое титрование (Шварц)	8,27
2	Определение pH суспензии (Фрумкин-Аткинсон)	3,05
3	Изменение значений pH суспензии во времени (А.П.Нечипоренко)	9,78
4	Изменение значений pH суспензии от массы образца (Зёренсен)	8,9

Анализ результатов использования различных методик исследования кислотно-основных центров, преобладающих на поверхности мергеля, позволяет установить, что поверхность мергеля вероятно бифункциональна с сильной и слабой кислотными группами и имеет точку нулевого заряда в щелочной среде. Полученные результаты указывают на то, что при рН меньших рН_{ТНЗ} поверхность сорбента заряжена положительно и на ней имеет место адсорбция анионов, а при рН больших - поверхность заряжается отрицательно и на ней предпочтительнее адсорбируются катионы. Полученные сведения чрезвычайно важны для регулирования сорбционных процессов и получения модифицированных поверхностей.

Список литературы

1. *Dzhigola L.A., Syutova E.A.* Твердофазное концентрирование ионов кальция минеральными сорбентами при создании противогололедных материалов // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2018. Т.61. №9–10. С. 98–104 DOI:https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186109-10.5805a.
2. *Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С.* Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел : учебное пособие / К.В. Иконникова. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 85 с.
3. *Пахнурова Е.А., Слизов Ю.Г.* Кислотно-основные свойства поверхности газохроматографических сорбентов с привитыми слоями хелатов металлов // Журнал физической химии. 2014. Том 88. № 7–8. С. 1228–1232. DOI: 10.7868/S0044453714080226
4. *Anderson J.R.* Structure of metallic catalysis / J.R. Anderson. New York: Academic press, 1975. 258 p.

УДК 543.423.1

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ВОЛОС КАК БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ ИНДИКАТОР ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ ELEMENTAL HAIR COMPOSITION AS A BIOGEOCHEMICAL INDICATOR OF THE ECOLOGICAL SITUATION

**Обухова А.В., Махортова Т.В., Отмахов В.И.
Obukhova A.V., Makhortova T.V., Otmakhov V.I.**

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: nastyuffka201095@gmail.com

By analyzing the elements present in human hair, it is possible to find the correlation between environmental pollution and its effect on human health. The human body throughout the lifespan is constantly exposed to various environmental factors, which are not only natural and geographic but also related to environmental pollution. The study of anthropogenic pollution is relevant for large cities. The element status of the populations of cities of Shymkent and Ust-Kamenogorsk has been studied to identify specifically hypo- and hyperelementoses of an anthropogenic nature.

Одной из глобальных проблем на современном этапе развития является загрязнение окружающей среды, а также последствия воздействий на человека. Биологический мониторинг широко используется для этих целей, а кровь, моча, волосы являются наиболее часто анализируемыми биологическими материалами для определения уровней многих элементов. Волосы являются хорошим показателем экологической обстановки, а также позволяют определить техногенные зоны загрязнения и оценить уровень нагрузки антропогенных факторов на организм человека.

Целью данной работы является изучение особенностей в содержании элементов у населения, проживающего в различных населенных пунктах.

Материалом для исследования являются реальные образцы волос, предоставленных женщинами и мужчинами в возрасте от 18 до 50 лет, проживающих в таких населенных пунктах как г. Шымкент, г. Усть-Каменогорск. Отбор и подготовку образцов проводилось в

соответствии с правилами пробоотбора и пробоподготовки [1]. Качественное и количественное определение элементов проводилось с помощью метода дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (ДАЭС с МАЭС).

Результаты эксперимента представлены в таблице 1. В качестве ориентировочных значений использованы рекомендуемые в настоящее время референтные значения, предложенные А.В. Скальным [2].

Таблица 1

**Содержание макро- и микроэлементов в волосах жителей г. Усть-Каменогорск и г. Шымкент,
(P = 0,95; n = 20), (мкг/г)**

Элемент	Референтные значения	г. Усть-Каменогорск		г. Шымкент	
		Интерквартильный размах	Медиана	Интерквартильный размах	Медиана
Al	1–40	82–459	249	33–243	88
Cr	0,1–4	0,1–0,5	0,23	0,2–0,3	0,2
Cu	7,5–20	3,33–4,71	3,8	3,7–5,9	5,4
Fe	10–50	21,6–51,4	23	24–236	92
Mn	0,1–2	2,3–9,1	5,8	2,6–10,5	5,0
Ni	0,1–2	0,05–0,2	0,1	0,01–1,7	0,3
P	75–200	81–109	88,9	201–423	351
Pb	0,1–5	1,6–4,3	2,9	0,9–6,2	3,1
Sn	0,05–2,5	0,1–1,1	0,45	0,44–6,75	0,88
Zn	100–250	111–250	145,5	436–725	523

В результате проведенных исследований установлено превышение в волосах верхней границы допустимого уровня содержания в г. Шымкент следующих элементов: Fe, Zn, Sn, P, Al, Mn. Данное превышение может быть связано с неблагоприятными условиями среды обитания, что связано с географическим расположением промышленных предприятий, особенностями ландшафта и сезонными климатическими изменениями. В г. Усть-Каменогорск выявлено повышенное содержание Al, Mn. Наблюдается пониженное содержание Cu для жителей проживающих в обоих городах. В Усть-Каменогорске содержание Al по сравнению с г. Шымкент превышено в 2 раза. Источниками повышенного поступления алюминия в организм являются загрязненная питьевая вода и пища, запыленный воздух. Это может быть связано с деятельностью предприятий цветной металлургии [3].

Для проверки достоверности результатов был спланирован эксперимент по проведению сличительных испытаний на одном образце, результат которых представлен в таблице 2. Для данных целей применили метод инверсионной вольтамперометрии (лаборатория ООО НПО «Томьаналит»). Для оценки результатов, полученных в отдельных лабораториях конкретными методиками с установленными показателями качества, были использованы алгоритмы ГОСТа РМГ-76 [4].

Таблица 2

**Результаты измерений содержания элементов в СОП золы волос,
полученные методами ИВА и ДАЭС**

Элемент	Метод					
	ИВА (P=0,95)		ДАЭС С МАЭС (P=0,95)		Показатели контроля процедуры анализа	
	\bar{X} , мкг/г	Δ	\bar{X} , мкг/г	Δ	K_k	K
Zn	94	31	90	9	4	32
Pb	0,27	0,09	0,24	0,048	0,03	0,102

Результаты контрольной процедуры меньше норматива контроля ($K_k > K$), следовательно, следует признать полученные результаты исследования надежными.

Таким образом, в ходе исследования выявлены элементы, которые накапливаются в отдельных регионах. Проведенные исследования выявили существенные различия в элементном статусе от места проживания и экологической обстановки рассмотренных в работе территорий. Оценка достоверности анализов волос показала удовлетворительные результаты, подтверждающие правильность проводимых исследований и незначимость влияний матричных элементов в рамках допустимых показателей качества изменений.

Список литературы

1. МУК 4.1.1482-03 Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой: Методические указания. М. : Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрав России, 2003. 56 с.
2. Скальный А.В., Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. М. : Издательский дом «Оникс 21 век»: Мир, 2004. 272 с.
3. Отмахов В.И., Обухова А.В., Ондар С.А., Петрова Е.В. Определение элементного статуса человека с целью оценки экологической безопасности регионов // Вестник Томского государственного университета. 2017. № 9. С. 50–59.
4. РМГ 76-2014 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. – Взамен РМГ 76-2004; введ. 2016-01-01. – М. : Стандартинформ, 2015. 114 с.

УДК 544.7, 544.18

КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССОВ АССОЦИАТООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЧНЫХ КАМНЕЙ CONTROL OF THE PROCESSES OF THE ASSOCIATION OF GALLSTONES

Пичугина А.А., Цыро Л.В.

Pichugina A.A., Tsyro L.V.

Сургутский государственный университет, Сургут, Россия

e-mail: alina.com9@mail.ru

The study presents the processes of associate formation of gallstones by the method of photon correlation spectroscopy. It is shown that the formation of gallstones occurs with the participation of particles with open spin-orbitals.

На сегодняшний день одним из распространенных заболеваний желудочно-кишечного тракта является желчекаменная болезнь. Образование желчных камней занимает годы, поэтому большинство процессов, происходящих между нуклеацией кристаллов холестерина и их консолидацией в желчный камень недоступны для прямого исследования, следовательно, и их образование до сих пор полностью не понятно [1, 2]. В обычном состоянии желчь содержит в себе воду (85–95 %), желчные кислоты и небольшое количество холестерина [3]. Увеличение количества холестерина в желчи или уменьшение общего пула желчных кислот провоцирует процессы, способствующие образованию крупных неустойчивых фосфолипидных везикул. Такие везикулы могут объединяться, что способствует уменьшению растворимости холестерина и появлению его кристаллов. Помимо холестерина в желчных камнях содержится пигмент, который представляет собой соли кальция, неконъюгированный билирубин, а также различные тетрапиррольные полимерные комплексы. Билирубин, также, как и холестерин не растворим в воде, и его транспорт в желчи зависит от желчных кислот, поэтому было предположено, что билирубин наряду с холестерином играет важную роль в образовании желчных камней [4-6]. Однако единого

мнения и механизме формирования желчных камней до сих пор нет, поэтому изучение процессов формирования желчных камней на сегодняшний день является актуальным.

Целью данной работы являлось исследование процессов ассоциатообразования желчных камней в растворителях различной природы методом фотонной корреляционной спектроскопии.

При растворении желчного камня в бензоле, сероуглероде и четыреххлористом углероде наблюдается уменьшения размера частиц с увеличением количества вводимого растворителя (табл. 1). Это связано с тем, что при малом количестве растворителя, в образовавшейся системе растворившиеся частицы желчного камня находятся на близком расстоянии друг от друга. Увеличение количества растворителя приводит к тому, что взаимодействие между растворившимися частицами ослабевает или совсем не происходит, потому что энергия взаимодействия между частицами уменьшается, т.к. они находятся на большем расстоянии друг от друга. Так в системе «желчный камень–бензол» при соотношении 1–50 размер частиц составляет порядка 2000 нм, а при соотношении 1–100 – 450 нм. В системе «желчный камень–четырёххлористый углерод» наблюдается практически полное растворение желчного камня, что подтверждается данными фотонной корреляционной спектроскопии (табл. 1) – частиц в системе нет. Из таблицы 1 видно, что при увеличении количества сероуглерода в системе «желчный камень–сероуглерод» наблюдается незначительное увеличение размера частиц, что говорит о не полном растворении желчного камня. Данный факт объясняется тем, что в образовавшейся системе согласно данным электронного парамагнитного резонанса присутствуют частицы с открытыми спин-орбиталями (парамагнитные частицы) желчного камня, общее количество которых составляет $1,66 \cdot 10^{18}$ спин/г. Такие частицы с открытыми спин-орбиталями могут взаимодействовать между собой, образуя более крупную частицу.

Таблица 1

Значения среднего радиуса частиц при растворении желчного камня в различных растворителях

Соотношение «желчный камень–растворитель»	r, нм		
	C ₆ H ₆	CS ₂	CCl ₄
1–50	2140±100	9±1	13±3
1–60		9±1	—
1–70		23±5	—
1–80		26±5	—
1–90		28±5	—
1–100	450±20	17±3	—

В таблице 2 приведены значения среднего радиуса частиц в системе «желчный камень–бензол» с добавлением по 0,1 мл гексана до соотношения 1 : 1.

Таблица 2

Значение среднего радиуса частиц в системе «желчный камень–бензол + гексан»

Соотношение «желчный камень–бензол»	V (C ₆ H ₆), мл									
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
1–50	2140±100	3780±100	690±40	31±5	1045±90	630±40	7±1	20±5	18±5	—
1–100	530±40	516±40	645±40	1390±90	23±5	38±5	1041±90	—	—	—

Из таблицы 2 видно, что при добавлении к системе «желчный камень–бензол» гексана наблюдается процесс ассоциатообразования частиц, которые достигая своего предельного размера выпадают в осадок. Данный процесс происходит до тех пор, пока в исследуемой системе не уменьшится концентрация частиц с открытыми спин-орбиталями, способных участвовать в образовании ассоциатов. Так в системе «желчный камень–бензол» в

соотношении 1–50 при добавлении 0,2 мл гексана концентрация частиц с открытыми спин-орбиталями составляет $1,33 \cdot 10^{18}$ спин/г, а при добавлении 0,4 мл гексана к этому же соотношению желчного камня с бензолом наблюдается уменьшение количества частиц с открытыми спин-орбиталями – $1,19 \cdot 10^{18}$ спин/г.

Таким образом в работе показано, что на процесс ассоциатообразования оказывает влияние природа растворителя, что подтверждается данными фотонной корреляционной спектроскопии. Также процесс ассоциатообразования желчных камней зависит от количества частиц с открытыми спин-орбиталями, находящимися в исследуемой системе.

Список литературы

1. *Jaswal B.B.S., Kumar V., Swart H.C., Jitendra S., Rai K., Singh V.K.* Multi-spectroscopic analysis of cholesterol gallstone using TOF-SIMS, FTIR and UV-Vis spectroscopy // *Applied Physics B*. 2015. Vol. 121. P. 49–56.
2. *Swidsinski A., Khilkin M., Pahlig H., Swidsinski S., Priem F.* Time dependent changes in the concentration and type of bacterial sequences found in cholesterol gallstone // *Hepatology*. 1998. Vol. 27 (3). P. 662–665.
3. *Sanikidze T., Shengelia M., Chikvaidze E., Kiparoidze S., Gogebashvili N., Kuppusamy P.* Mechanism of gallstones formation in women during menopause (EPR study) // *Current Topics in Biophysics*. 2014. Vol. 37. P. 1–8.
4. *Stinton L.M., Myers R.P., Shaffer E.A.* Epidemiology of gallstones // *Gastroenterology Clinics of North America*. 2010. Vol. 39 (2). P. 157–169.
5. *Benn J.M., Bills P.M., Lewis D.* Microstructure of gallstones // *Gastroenterology*. 1979. Vol. 76. P. 548–555.
6. *Dutt M.K., Murphy G.M., Thompson R.P.H.* Unconjugated bilirubin in human bile: the nucleating factor in cholesterol cholelithiasis // *Journal of Clinical Pathology*. 2003. Vol. 56. P. 596–598.
7. *Duvaldestin P., Mahu J.L., Metreau J.M., Arondel J., Preaux A.M., Berthelot P.* Possible role of a defect in hepatic bilirubin glucuronidation in the initiation of cholesterol gallstones // *Gut*. 1980. Vol. 21. P. 650–655.

УДК 544.23.022

КОНТРОЛЬ СОСТАВА ЖЕЛЧНЫХ КАМНЕЙ ПАЦИЕНТОВ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ CONTROL OF THE COMPOSITION OF GALLSTONES OF PATIENTS OF THE TOMSK REGION

**Пичугина А.А., Цыро Л.В.
Pichugina A.A., Tsyro L.V.**

Сургутский государственный университет, Сургут, Россия
e-mail: alina.com9@mail.ru

The paper presents data on the composition of gallstones by X-ray phase analysis and IR spectroscopy. It was established that the composition of the studied gallstones is represented by a mixture of difficult-to-separate phases, namely cholesterol, desmosterol, bilirubin, calcium bilirubinate, calcium carbonate, calcium phosphates.

Желчные камни представляют собой органоминеральные агрегаты. Их образование связано со сложными многофакторными процессами, происходящими в организме человека при генетических изменениях, а также зависящие от различных факторов окружающей среды [1, 2]. В основном состав желчных камней представлен холестерином и билирубином. Однако помимо данных компонентов, желчные камни в своем составе могут содержать желчные кислоты, соли карбонатов и фосфатов кальция, комплексы билирубина с металлами, а также полисахариды и белки [3-5]. Для понимания этиопатогенеза формирования желчных камней и разработки эффективных методов лечения необходимо знать информацию о составе и строении желчных камней, которую можно получить, используя такие методы анализа как рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопию, рентгенофлуоресцентный анализ, сканирующую электронную микроскопию [3-7]. В связи с этим цель настоящей работы заключалась в исследовании состава желчных камней у пациентов Томской области.

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), желчные камни представляют собой смесь фаз холестерина ($C_{27}H_{46}O$, PDF № 00-007-0742), десмостерола ($C_{27}H_{44}O$, PDF № 00-010-0627) и карбоната кальция в виде кальцита ($CaCO_3$, PDF № 01-072-4582) и ватерита $CaCO_3$, PDF № 00-025-0127). По данным ИК-спектроскопии в исследуемых желчных камнях, помимо представленных компонентов, были обнаружены полосы поглощения характерные для билирубина, билирубината кальция, фосфата и гидрофосфата кальция (рис. 1).

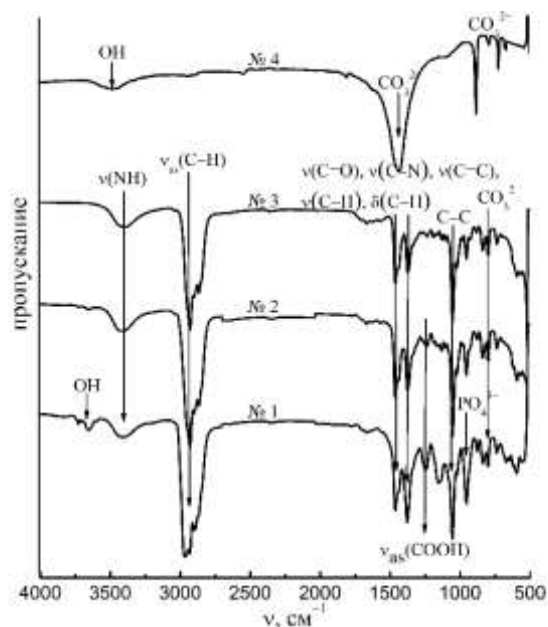


Рис. 1. ИК-спектры желчных камней

Для понимания природы образования желчных камней большой интерес представляет их пигментная часть. В табл. 2 приведены данные РФА пигментных частей исследуемых желчных камней и соли жесткости, полученной из воды Томской области.

Таблица 2

Данные рентгенофазового анализа

Образец	X, %	Фаза		
		Состав	Название	Доля, %
Образец № 1	15	не идентифицировано		
Образец № 2	45	$CaCO_3$	кальцит	34
		$CaCO_3$	ватерит	66
Образец № 3	57	$CaCO_3$	кальцит	24
		$CaCO_3$	ватерит	29
		$CaCO_3$	аргонит	47
Образец № 4	89	$CaCO_3$	кальцит	88
		$CaCO_3$	ватерит	12
Карбонатный желчный камень	75	$CaCO_3$	кальцит	93
		$CaCO_3$	ватерит	7
Соль жесткости	92	$CaCO_3$	кальцит	75
		$CaCO_3$	ватерит	14
		$CaCO_3$	аргонит	11

Из табл. 2 видно, что пигментная часть всех исследуемых образцов содержит разное количество фаз, которое отличается их соотношением, зависящем от условий образования желчного камня. Образец № 1 содержит наименьшую степень кристалличности (X, %),

поэтому фазовый состав установлен не был, следовательно, можно говорить о том, что в данном образце преобладает аморфная фаза полимера билирубина, который содержится в пигментной части. В остальных исследуемых образцах преобладает содержание неустойчивых форм карбоната кальция (арагонит и ватерит), что указывает на то, что при формировании желчного камня частицы пигмента в желчи были покрыты органическими соединениями. Также из табл. 2 видно, что соли жесткости содержат такие же кристаллические фазы, что и пигмент желчных камней, следовательно, можно говорить о том, что на процессы, происходящие при формировании желчных камней в организме человека, оказывают влияние факторы окружающей среды.

Таким образом, в работе показано, что соли жесткости и пигментная часть желчных камней содержат одинаковые кристаллические фазы. Однако в пигментной части желчных камней содержится меньше кристаллической фазы, чем в солях жесткости.

Список литературы

1. Pramanik S., Ghosh S., Roy A., Mukherjee R., Mukherjee A.K. Phase composition and morphological analysis of human gallstones using IR spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray Rietveld analysis // *Zeitschrift fur Kristallographie*. 2016. Vol. 231 (2). P. 97–105.
2. Pichugina A., Tsyro L., Unger F. The analogy in the formation of hardness salts and gallstones according to the EPR study // *AIP Conference Proceeding*. 2017. Vol. 1899. P. 050008-1–050008-6.
3. Donovan J.M. Physical and metabolic factors in gallstone pathogenesis // *Gastroenterology Clinics of North America*. 1999. Vol. 28. P. 75–97.
4. Ekinici N., Sahin Y. Determination of calcium and iodine in gallbladder stone using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*. 2002. Vol. 57. P. 167–171.
5. Пичугина А.А., Цыро Л.В., Унгер Ф.Г. ИК спектроскопия химического состава желчных камней и рентгенофазовый анализ // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2017. Т. 84 (6). С. 973–978.
6. Liu G. Xing D., Wang H., Wu J. Vibrational spectroscopic study of human pigment gallstones and their insoluble materials // *Journal of Molecular Structure*. 2002. Vol. 616. P. 187–191.
7. Пичугина А.А., Цыро Л.В., Афанасьев Д.А., Киселев С.А., Унгер Ф.Г. Изучение желчных камней спектроскопическими методами // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2017. Т. 84 (1). С. 102–105.

УДК 543. 552

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ И ЦИНКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИТНОГО УГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF COOPER AND ZINC WITH A CARBON COMPOSITE ELECTRODE

Полубояринова Ю.А., Шумар С.В.

Poluboyarinova J.A., Shumar S.V.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

e-mail: ju-li-a.kz@mail.ru

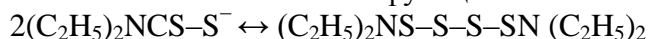
The article presents the results of using carbon composite electrode (CCE) in potentiometric titration of the solution containing Zn (II) and Cu (II) by the solution of sodium diethyldithiocarbamate (DDTC-Na). The conditions for potentiometric determination of Zn (II) and Cu (II) (working concentration range, pH, supporting electrolyte, working concentration range, frequency ultrasound). The titration curves were processed by the linearization method. The conditions of separate determination of Zn (II) and Cu(II) were selected in the mixture.

Цинк и медь являются элементами, необходимыми для нормальной жизнедеятельности организма и широко применяемыми в различных отраслях промышленности. С другой

стороны, содержание данных элементов строго контролируется, поскольку они относятся к тяжелым металлам [1]. Для потенциометрического определения ионов меди и цинка широко используются в качестве сенсоров: ионоселективные, металлические и модифицированные электроды. В последние годы особый интерес вызывают электрохимические сенсоры на основе углерода. Углеродсодержащие электроды являются хорошей альтернативой металлическим, а при модификации поверхности и ионоселективным индикаторным электродам. Сенсоры имеют малый вес и размер, высокое отношение сигнал-шум, широкий диапазон определения потенциалов и обладают низкой себестоимостью [2]. В настоящей работе оптимизированы условия определения ионов меди и цинка с использованием твёрдого композитного углеродсодержащего электрода (ТКС) в качестве индикаторного. Данный электрод изготовлен из полиэтиленового концентрата, содержащего 30 % углерода, в условиях, позволяющих сохранить равномерное распределение и размер частиц в объеме электрода. Полифункциональные свойства данного сенсора позволяют использовать его в различных методах электрохимического анализа (кулонометрии, вольтамперометрии, потенциометрии и др.) В качестве титранта для проведения осадительного потенциометрического титрования ионов меди и цинка использовали раствор диэтилдитиокарбамата натрия ДДТК-Na. Данный реагент образует малорастворимые прочные комплексные соединения с определенным числом сульфидобразующих ионов, а также позволяет проводить дифференцированное определение нескольких ионов из одного раствора [3]. Из литературных данных известен ряд устойчивости некоторых комплексов ионов металлов с ДДТК-Na:

$$\text{Hg(II)} > \text{Pd(II)} > \text{Ag(I)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Bi(III)} > \text{Co(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Tl(I)} > \text{Zn(II)} > \text{In(III)} > \text{Sb(III)} > \text{Fe(III)} > \text{Te(IV)} > \text{Mn(II)}.$$

Как видно, в ряду устойчивости медь стоит перед цинком. Поэтому ионы меди образуют с титрантом более устойчивые комплексы и титруются первыми в смеси ионов меди и цинка. В слабокислых и щелочных средах титрант образует с ионами цинка (II) малорастворимый комплекс белого цвета в соотношении 1:2 Zn(ДДТК-Na)_2 , а с ионами меди (II) осадок коричневого цвета Cu(ДДТК-Na)_2 . По полученным экспериментальным данным было установлено, что изучаемый сенсор обладает обратимостью и к ионам титранта. В водном растворе ДДТК-Na возникает окислительно-восстановительная пара окисленной и восстановленной форм реагента и индикаторные электроды первого рода проявляют свои окислительно-восстановительные функции:



Поскольку ДДТК-Na обладает окислительно-восстановительными свойствами, то в данных условиях сенсор ведет себя аналогично металлическим электродам. В ходе работы были определены основные электроаналитические характеристики углеродного композитного твердого электрода: крутизна электродной функции; диапазон линейности; предел обнаружения; время отклика. Для обработки кривых титрования использовался метод фрагментарной линеаризации Б.М. Марьянова [4]. Данный метод позволяет с высокой точностью определять точку эквивалентности и физико-химические константы, используя любые участки на кривых титрования. Кривые потенциометрического титрования индивидуальных растворов ионов меди и цинка с выбранным титрантом имели нисходящую форму с одним скачком потенциала в области точки эквивалентности. Добавление фонового электролита способствует стабилизации электродного потенциала индикаторного электрода, подавлению гидролиза в щелочных средах и приводит к более быстрому достижению равновесия и в целом, благоприятно влияет на процесс титрования. В качестве фоновых электролитов были выбраны растворы: борной кислоты, тартрата калия-натрия и аммиачный буферный раствор. Все буферные растворы могут быть использованы в качестве фоновых электролитов, однако, наиболее высокие скачки потенциала в области точки эквивалентности получены с использованием боратного буферного раствора (pH=3,7) при титровании ионов цинка и аммиачного буферного раствора (pH=8,8) при титровании ионов

меди. Титрование модельной смеси, содержащей ионы меди и цинка, происходит с одним скачком потенциала в точке эквивалентности на кривой титрования, отвечающему суммарному определению ионов, так как константы растворимости близки между собой. Ионы меди и цинка на фоне тартратного буфера имеют близкие значения $K_s(\text{Cu}(\text{ДДТК-Na})_2)$ $4,57 \cdot 10^{-18}$, $K_s(\text{Zn}(\text{ДДТК-Na})_2)$ $2,5 \cdot 10^{-18}$. Для создания оптимальных условий дифференцированного титрования, с целью увеличения разницы в константах было предложено титрование в аммиачной среде с использованием раствора ЭДТА. В аммиачных средах медь и цинк образуют прочные аммиакатные комплексы, что препятствует процессу гидролиза в щелочных средах данных ионов. Добавка раствора ЭДТА способствует большей разнице в величинах $K_s \text{Cu}(\text{ДДТК-Na})_2$ и $\text{Zn}(\text{ДДТК-Na})_2$. На кривой титрования наблюдаются два скачка потенциала соответствующие последовательному осаждению ионов меди и цинка.

Список литературы

1. Живопищец В.П. Аналитическая химия цинка. М.: Наука, 1975. 200 с.
2. Носкова Г.Н. Твердые углеродсодержащие композитные электроды для определения элементов вольтамперометрическими методами: автореф. дис. ... д-р хим. наук. Томск: ТГУ, 2012. 12 с.
3. Кузьминская Е.А., Шумар С.В. Потенциометрическое определение некоторых тяжелых металлов с использованием твердых композитных электродов / Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2015.
4. Марьянов Б.М. Метод линеаризации в инструментальной титриметрии. Томск: Изд-во. Том. ун-та, 2001. 158 с.

УДК 543.42, 669.2

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

THE POSSIBILITIES OF THE ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY WITH MICROWAVE PLASMA TO DETERMINE THE METALS AND ALLOYS COMPOSITION

Полякова Е.В.^{1,2}, Сапрыкин А.И.^{1,2}
Polyakova E.V.^{1,2}, Saprykin A.I.^{1,2}

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

e-mail: e.polyakova.niic@gmail.com

The method of atomic emission spectrometry with microwave plasma is used to determine the impurity composition of metals and functional materials. The effect of the matrix element and the acid on the analytical signals of impurities was studied. The contents of the matrix elements are selected that provide minimal detection limits for impurities. Various options for the composition of the calibration solutions were considered. Limits of detection of impurities in metals were calculated.

Недавно появившийся на рынке аналитического оборудования АЭС с микроволновой плазмой (Agilent Technologies) имеет ряд преимуществ, делающих его привлекательными для рутинного анализа: простота, низкая стоимость в связи с использованием азота, и т. д. Исследования матричных влияний в азотной микроволновой плазме атмосферного давления немногочисленны [1], что затрудняет выбор стратегии проведения анализа таких объектов, как металлы, сплавы, функциональные материалы, т. е. содержащие матричные элементы.

Целью данной работы являлось определение аналитических возможностей метода атомно-эмиссионной спектроскопии с азотной микроволновой плазмой для анализа объектов, содержащих матричные элементы (Na, In, Bi, Zn, Cu).

Работа выполнена на АЭС МП спектрометре 4100 MP-AES (Agilent Technologies), для получения азота использовали генератор 4107 Nitrogen Generator (Agilent Technologies).

В связи с тем, что широкий круг объектов – это твердые пробы, требующие перевода в раствор, было изучено влияние азотной, соляной кислот на изменение аналитических сигналов (АС) элементов. Диапазон кислотности, при котором не происходит значимого изменения АС, достаточно узок и составляет 0,1–0,5 М для большинства элементов, для редкоземельных элементов (РЗЭ) – 0,1–0,9 М. Таким образом, для АЭС МП задача соответствия вида кислоты и ее концентрации в пробах и образцах сравнения остается актуальной независимо от наличия или природы матричного элемента.

Для выявления матричных эффектов изучали изменение аналитических сигналов элементов-примесей при возрастании концентрации матричных элементов до 1 % мас. В присутствии легкоионизируемых натрия и индия элементы-примеси демонстрируют два вида зависимости: возрастание АС с последующим снижением или неуклонное снижение. В присутствии висмута и цинка матричный эффект выражен гораздо слабее. Изменение интенсивностей для большинства элементов лежит в диапазоне 20 % для висмута и в пределах 10 % для цинка. В присутствии меди лишь немногие линии демонстрируют отсутствие матричного эффекта, интенсивность большинства линий монотонно и значимо возрастает. Учитывая значимое изменение АС примесных элементов, для градуирования необходимо использовать добавление матричного элемента в растворы сравнения.

Для выявления оптимальной концентрации матричного элемента в растворах сравнения использовали способ, предложенный в работе [1]. Были построены зависимости величины АС с учетом разбавления пробы (например, при анализе металла 0,1 % основного элемента – разбавление пробы в 1000 раз, 1 % основного элемента – соответственно в 100 раз и т. д.) от концентрации матричного элемента. Значение по оси ординат, равное единице, соответствует максимальному АС с учетом разбавления металлической пробы. Примеры кривых приведены на рис. 1. Видно, что для висмута максимальные сигналы с учетом разбавления пробы наблюдаются при максимальном содержании висмута в растворе. Аналогичные результаты получены для цинка и меди.

В присутствии индия наблюдается два максимума: при 0,2–0,3% основного элемента (В, Si, Ti, Nb) и 1 %. Таким образом, для количественного анализа необходимы две серии растворов с различными содержаниями матрицы для двух групп элементов. Аналогичные результаты получены для натрия.

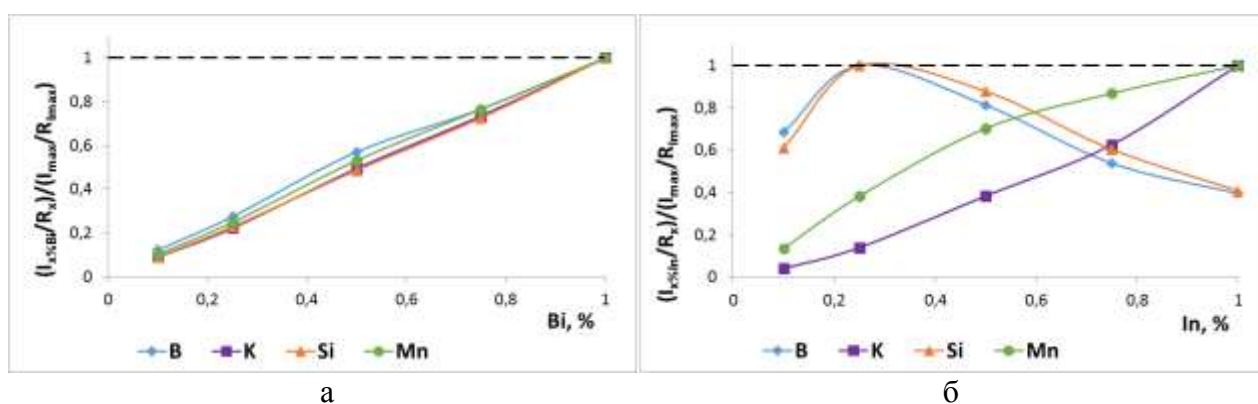


Рис. 1. Выбор оптимального содержания матричного элемента для получения низких пределов обнаружения (максимальных АС примесей, что соответствует единице по шкале ординат) на примере висмута (а) и индия (б)

С учетом выбранного разбавления, при определении примесей в висмуте, цинке и меди методом АЭС МП пределы обнаружения примесей составляют $n \cdot 10^{-6}$ % мас. для Li, Sr; $n \cdot 10^{-5}$ % мас. для Al, B, Ba, Be, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Ti, V, Zr ($n=1-9$); $n \cdot 10^{-4}$ % мас. для Ca, Cd, Co, Ga, In, Mg, Mo, Na, Pb, Rb, Re, W; $n \cdot 10^{-3}$ % мас. для As, Hf, Nb, Sb, Si, Sn, Ta, Te, РЗЭ, что на один-два порядка выше, чем для атомно-эмиссионно спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. В металлическом индии методом АЭС МП пределы обнаружения примесей составляют $n \cdot 10^{-6}$ % мас. для Li, Sr; $n \cdot 10^{-5}$ % мас. для Al, B, Ba, Be, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Ti, V, Zr; $n \cdot 10^{-4}$ % мас. для Ca, Cd, Co, Ga, In, Mg, Mo, Na, Pb, Rb, Re, W; $n \cdot 10^{-3}$ % мас. для Hf, Nb, Sb, Si, Sn, Ta, РЗЭ, $n \cdot 10^{-2}$ % мас. для As, Te. Метод АЭС МП можно использовать для анализа металлов чистотой менее 98-99 % , сплавов, солей и оксидных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России.

Список литературы

1. *Medvedev N.S., Shaverina A.V., Tsygankova A.R., Saprykin A.I.* Comparison of analytical performances of inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for trace analysis of bismuth and bismuth oxide // Spectrochim. Acta Part B. 2018. Vol. 142. P. 23–28.

УДК 544.47+544.52+546.261:620.193

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PHARMACEUTICAL POLLUTANTS WITH THE USE OF METAL-CERAMIC COMPOSITES

**Тихонова И.А., Мишина В.Е., Скворцова Л.Н.
Tikhonova I.A., Mishina V.E., Skvortsova L.N.**

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

Stadied adsorption of metamizole and droteverine with iron-ceramic composites. The catalytic activity of composite under conditions of UV radiation and ozonation in the process of oxidative destruction of pharmaceutical pollutants was evaluated.

Введение. Для очистки водных источников от фармацевтических препаратов различных групп и их метаболитов перспективными являются Передовые Окислительные Технологии (AOPs – Advanced Oxidative Processes), сущность которых состоит в генерации частиц с высокой реакционной способностью. Наиболее эффективной в гомогенном фотокатализе является система фото-Фентона ($Fe^{3+}/Fe^{2+}+H_2O_2+УФ$), основанная на циклической реакции генерирования гидроксил-радикалов. Показано [1, 2], что железосодержащие керамические композиты проявляют фотокаталитическую активность в процессах окислительной деструкции органических загрязнителей (фенол, формальдегид, $H_2C_2O_4$ и др.). Представляло интерес оценить возможности железосодержащих керамических композитов для фотокаталитической деградации фармацевтических загрязнителей (ФЗ).

Цель работы: оценка адсорбционной и каталитической активности железокерамических композитов в процессах окислительной деструкции метамизола и дротаверина в условиях УФ излучения и озонирования.

Материалы и методы исследования. Композиционные материалы на основе нитридов кремния, хрома, ванадия, титана и силана синтезированы методом

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в отделе структурной макрокинеки ТНЦ СО РАН. Фазовый состав композитов представлен в табл. 1.

Таблица 1

Фазовый состав и результаты микрорентгеноспектрального анализа исследуемых Fe-содержащих металлокерамических композитов

Композит	Основа композита	Фазовый состав	W(Fe), %
Ш1	β -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄ , α -Fe, β -Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ , SiC, Fe _x Si _y	1,8–2,6
Ш2	β -Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅	β -Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ , β -Si ₃ N ₄ , α -Fe, SiC, Fe _x Si _y	2,6–2,7
РА	TiN	TiN, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , α -Fe, Fe _x Si _y	2,0–4,7
VN	δ -VN	δ -VN, α -Fe, σ -FeV, α -FeV	15–19
FeCrAlN	CrN	CrN, α -Fe, (Cr,Fe) ₂ N _{1-x} , Cr ₂ N	4,1–5,2
РА-132	β -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄ , α -Fe, Fe _x Si _y	Не иссл.

Композиты Ш1 и Ш2 получены азотированием ферросиликоалюминия (ФСА) с добавкой природного материала шунгита, РА – азотированием ФСА с добавкой металлического титана, VN – азотированием феррованадия, FeCrAlN – азотированием феррохромалюминия и РА-132 – азотированием механоактивированного ФСА.

В работе исследована адсорбционная и каталитическая активность композитов в процессе деградации метамизола и дротаверина при УФ излучении с добавкой H₂O₂ и без неё и в условиях озонирования в зависимости от их фазового состава. В качестве источника УФ излучения использовали ртутную лампу типа ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм. Озонирование осуществляли с помощью бытового озонатора мощностью 2,6 мг/л·мин. Водный раствор метамизола концентрации 25 мг/л готовили из препарата «Анальгин», раствор дротаверина концентрации 20 мг/л – из инъекционной формы препарата «Дротаверин». Остаточную концентрацию фармацевтических загрязнителей в растворе определяли методом УФ-спектрофотометрии на приборе СФ-56 (Россия): метамизол – при $\lambda=255$ нм, дротаверин – при $\lambda=300$ нм. Степень адсорбции и фотокаталитической деградации (R, %) фармацевтических поллютантов оценивали по формуле:

$$R, \% = \frac{(c_0 - c)}{c_0} 100\%,$$

где c_0 и c – концентрации исходного раствора и после эксперимента соответственно.

Результаты. Исследуемые композиты характеризуются различной адсорбционной активностью к ФЗ (табл. 2). Метамизол проявляет сильнокислотный характер аналогично H₂SO₄, поэтому его адсорбция происходит на основных центрах Льюиса ($\equiv N:$).

Таблица 2

Степень адсорбции и фотокаталитической деструкции фармацевтических поллютантов
($c_M = 25$ мг/л, $c_D = 20$ мг/л, $c(H_2O_2) = 0,005$ моль/л, $m_{kt} = 100$ мг, $v_{p-ра} = 10$ мл, $\tau = 15$ мин, pH = 3)

Образец	Адсорбция, %		R(метамизола), %	
	метамизол	дротаверин	УФ	УФ/H ₂ O ₂
Ш1	22	39	45	71
Ш2	33	36	44	75
РА	34	11	40	85
VN	27	30	56	63
FeCrAlN	77	35	44	62
РА-132	56	Не иссл.	29	70

Дротаверин обладает слабовыраженными основными свойствами и может адсорбироваться слабокислотными центрами Бренстеда. В целом наблюдается корреляция количества соответствующих активных центров [2] и степени адсорбции ФЗ.

Степень деградации метамизола в условиях УФ излучения практически не зависит от фазового состава композитов, но наблюдается корреляция с содержанием железа в образцах. Невысокая степень деструкции обусловлена участием растворённого железа (II, III) в фотокаталитическом процессе. Добавка в раствор H_2O_2 создаёт условия для протекания фото-Фентон процесса, эффективно генерирующего суперокислитель гидроксил-радикал: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^{\cdot} + \cdot\text{OH}$ [3]. Это приводит к значительному увеличению степени окислительной деструкции метамизола. Наибольшую активность проявляет композит на основе TiN (РА), что может указывать на участие керамической матрицы в фотокаталитическом процессе. Исследована возможность деградации дротаверина в условиях каталитического озонирования. Установлено, что степень его деструкции не превышает 50 %.

Таким образом, железокерамические композиты перспективны для очистки сточных вод от фармацевтических загрязнителей.

Исследования проведены при поддержке проекта РФФИ №18-33- 00387 mol_a и Программы повышения конкурентоспособности ТГУ, Проект № 8.2.23.2019

Список литературы

1. Skvortsova L.N., Chuklomina L.N., Mokrousov G.M., Krotov A.E. Use of Si–N–Fe and B–N–Fe Compositions for Formaldehyde Degradation in Combined Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Processes // Russian J. Appl. Chemistry. 2013. Vol. 86. №1. P. 37–41.
2. Skvortsova L.N., Chuklomina L.N., Minakova T.S., Cherstoboeva M.V. Investigation of redox and sorption surface properties of Metal-Ceramic compounds // Russian J. Applied Chemistry. 2017. Vol. 90. №8. P. 1246–1251.
3. Bacardit J., Stotzner, J., Chamarro E. Effect of salinity on the photo-Fenton process // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2007. Vol. 46. P. 7615–7619.

УДК 544.07

КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССОВ АССОЦИАТООБРАЗОВАНИЯ В НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ ФОТОННОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

CONTROL OF THE PROCESSES OF ASSOCIATION FORMATION IN OIL DISPERSE SYSTEMS BY THE METHOD OF PHOTON CORRELATION SPECTROSCOPY

Ульянов Д.И., Акулова А.В., Потапенко А.А., Цыро Л.В.

Ulyanov D.I., Akulova A.V., Potapenko A.A., Tsyro L.V.

Сургутский государственный университет, Сургут, Россия

e-mail: ulyanov_danil@mail.ru

The paper presents data on the effect of solvents on the oil of the Lyantorskoye field using the method of photon correlation spectroscopy. It is shown that the behavior of the studied systems completely fit into the concept of the spin nature of resins and asphaltenes. The dynamics of changes in particle size depending on the ratio of solvents such as benzene and hexane.

Нефтяная промышленность является одной из самых ресурсоемких и сложных отраслей в мировом производстве энергетического сырья. Дорогостоящее оборудование и огромные затраты на технологические процессы влияют на уровень цен добываемой нефти, соответственно и нефтепродукты. Стремление снизить издержки производства ведут к постановке перед учеными целого ряда задач по усовершенствованию оборудования и технологий и тем самым повышению экономической эффективности всего технологического

процесса.

Многие процессы бурения скважин, добычи, транспорта нефти и нефтепродуктов связаны с трудностями проявления физико-химических свойств нефтей и нефтяных систем в разных условиях [1]. Одним из таких негативных факторов является отложение на поверхностях твердых отложений смолисто-парафинистых компонент и асфальтенов. Правильным шагом в решении этой проблемы является изучение причин и характера этого явления [2]. Однако, такие задачи очень непросты и требуют тщательного изучения физико-химических свойств нефтей, в частности асфальтенов и смол.

Практическая ценность знаний об асфальтенах неизмерима, так как именно эти компоненты во многом определяют поведение нефтяных систем [3-5].

Необходимо отметить, что исследование смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) является той областью, где до сих пор ни один исследователь не может точно описать механизмы всех процессов и явлений, связанных со свойствами САВ. Их структура, молекулярное взаимодействие и влияние на поведение могут стать более понятными с привлечением новых современных методов исследования. Наиболее эффективными на сегодняшний день являются методы, которые практически не вносят изменений в природные свойства объектов. К числу наиболее перспективных относится метод фотонной корреляционной спектроскопии как наиболее точный метод определения размеров субмикронных частиц [6]. Как и все бесконтактные оптические методы, метод ФКС получает все большее распространение в изучении нефтяных дисперсных частиц [7].

Метод ФКС является методом оптического смешения [6], в основе которого лежит идея нелинейного преобразования оптических спектров и который позволяет измерять очень малые частотные сдвиги рассеянного излучения в жидких средах, возникающие в результате разного рода флуктуаций. Выбор метода для проведения эксперимента обусловлен прежде всего временным масштабом процессов. Спектр рассеяния, вызванный молекулярными динамическими процессами, протекающими за времена, большие 10^{-6} с, таких как трансляционное броуновское движение коллоидных частиц и макромолекул, состоит из очень узких спектральных линий. Такие линии можно анализировать только техникой спектроскопии оптического смешения, где с помощью квадратичного детектора производится сдвиг исследуемого спектра в низкочастотную область. При цифровой обработке сигнала верхняя граница анализируемых частот достигает 10^8 – 10^9 Гц.

Объектом исследования данной работы являлась нефть Лянторского месторождения, добытая на глубине 1800 метров (куст № 600). В качестве растворителей использованы бензол и гексан (марки ХЧ для спектроскопии). Навеска нефти составляла 5 мг на 10 мл бензола. Условия эксперимента, размеры частиц растворов нефти в бензоле, доля осадившихся САВ приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Условия эксперимента, размеры частиц растворов Лянторской нефти в бензоле, доля осадившихся САВ

№	V(C ₆ H ₆)/V(C ₆ H ₁₄), мл	Время, дн			ω, % мас.
		0	7	14	
		г, нм			
1	5,0/0,0	256	26	58	3
2	5,0/0,1	236	224	14	3
3	5,0/0,2	–	–	222	5
4	5,0/0,3	22	26	–	5
5	5,0/0,4	2	–	–	6
6	5,0/0,5	–	91	224	5
7	5,0/0,6	–	–	–	2
8	5,0/0,7	–	97	14	2
9	5,0/0,8	–	–	–	5
10	5,0/0,9	–	–	–	5

Для бензольного раствора нефти при температуре 25 °С размер частиц в среднем соответствует 256 нм, при введении гексана в такой раствор происходит укрупнение частиц с последующим осаждением, а размер частиц в растворе и их количество уменьшается. Начиная с соотношения объемов растворителей бензола и гексана равного 5,0/0,8 не наблюдалось образования частиц с течением времени, что свидетельствует о полном осаждении САВ, входящих в состав данной нефти.

Метод фотонной корреляционной спектроскопии позволяет изучать динамику поведения частиц, зависящую от соотношения растворителей. Кроме того, достаточно просто можно определить предельное соотношение растворителей, обеспечивающих полное осаждение асфальтенов.

Список литературы

1. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Изменение структуры нефтяных дисперсных систем в различных условиях. – Томск : Томский филиал СО АН СССР, 1987. 40 с.
2. Писарева С.И., Каменчук Я.А., Андреева Л.Н., Унгер Ф.Г. О природе образования и растворения асфальто-смоло-парафиновых отложений // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 6. С.38–41.
3. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти (смолы и асфальтены) / под ред. С.Р. Сергиенко. – М. : Наука, 1979. 270 с.
4. Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В. и др. Химия нефти / под ред. З.И. Сюняева. Л. : Химия, 1984. 360 с.
5. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск : Наука, 1995. 192 с.
6. Камминс Г., Пайк Э. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов. М. : Мир, 1978. 584 с.
7. Анисимов М.А., Дмитриева И.Д., Юдин И.К. Измерение размеров субмикронных частиц в малопрозрачных сильно поглощающих средах методом фотонной корреляционной спектроскопии // Журнал прикладной спектроскопии. 1988. Т.49. Вып. 1. С. 144–146.

УДК 543.054: 543.426

**СОРБЦИОННО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Y(III) С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО
ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ И 7-ЙОД-8-ОКСИХИНОЛИН-5-
СУЛЬФОКИСЛОТОЙ**
**SORPTION-LUMINESCENT DETERMINATION OF Y(III) USING SILICA MODIFIED
WITH POLYHEXAMETHYLENE GUANIDINE AND 8-HYDROXY-7-IODO-5-
QUINOLINESULFONIC ACID**

Хилло Ю.Д., Буйко О.В., Лосев В.Н.

Hillo Y.D., Buyko O.V., Losev V.N.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

e-mail: yulik_vveditevas@mail.ru

The adsorbent based on silica modified with polyhexamethylene guanidine and 7-iodine-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid was proposed for the sorption-luminescent determination of Y (III). The complex of Y (III) with reagent on the surface of the sorbent was formed at pH > 5 and luminesced in yellow-green color ($\lambda_{ex}=338$ nm, $\lambda_{em}=490$ nm).

Люминесцентное определение элементов характеризуется высокой чувствительностью, селективностью и простотой выполнения. Сочетание предварительного сорбционного концентрирования с последующим люминесцентным определением элементов непосредственно в фазе сорбента позволяет улучшить метрологические характеристики и устранить влияния матричных компонентов.

Для сорбционно-люминесцентного определения Y (III) предложен сорбент на основе кремнезема последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) и 7-йод-8-оксихинолин-5-сульфокислотой (феррон) (SiO₂-ПГМГ-Феррон).

SiO₂-ПГМГ-Феррон имеет слабую желтую окраску ($\lambda = 440$ нм), при обработке растворами, содержащими Y (III), на поверхности образуются комплексы люминесцирующие желто-зеленым цветом ($\lambda_{ex}=338$ нм, $\lambda_{em}=490$ нм).

Диапазон pH количественного извлечения Y (III) (>98%) совпадает с диапазоном максимальной интенсивности люминесценции и составляет pH 5–7 (рис. 1).

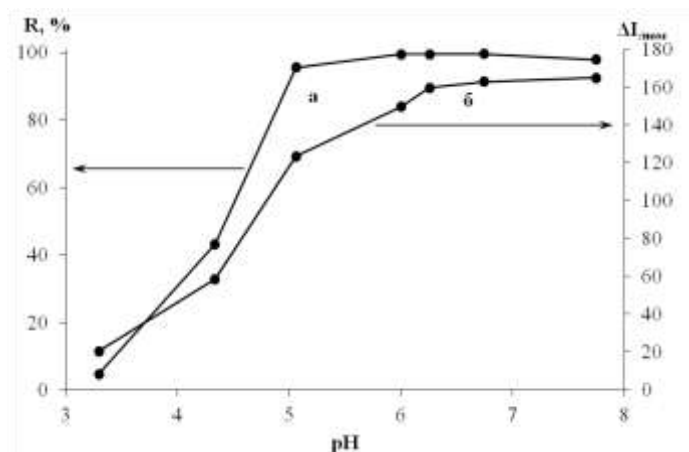


Рис. 1. Зависимость степени извлечения Y(III) SiO₂-ПГМГ-Феррон (а) и люминесценции поверхностного комплекса (б) от pH ($C_{Y(III)}=0,25$ мкг/мл, $V=10$ мл, $m_{сорб}=0,1$ г, $t=15$ мин)

Время установления сорбционного равновесия для SiO₂-ПГМГ-Феррон по отношению к Y (III) ($R>98\%$) и развития максимальной интенсивности излучения поверхностного комплекса не превышает 10 мин.

Количество феррона, закрепленного на поверхности SiO₂-ПГМГ, составляет 2,80 мкмоль/г. Сорбционная емкость SiO₂-ПГМГ-Феррон по Y (III) определена из горизонтального участка изотермы сорбции и составляет 0,68 мкмоль/г. Сопоставление количества реагента, закрепленного на поверхности, с сорбционной емкостью SiO₂-ПГМГ-Феррон по Y (III) позволяет предположить состав комплекса на поверхности Me:R = 1:4.

Образование люминесцентного комплекса Y (III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-Феррон и увеличение интенсивности люминесценции при 490 нм положено в основу разработки сорбционно-люминесцентной методики определения Y (III). Зависимость интенсивности люминесценции поверхностного комплекса от концентрации Y (III) приведена на рис. 2.

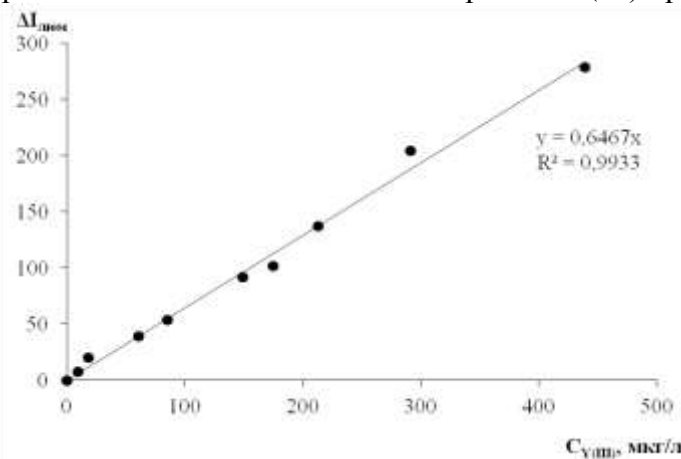


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции поверхностного комплекса Y(III) с SiO₂-ПГМГ-Феррон от концентрации Y(III) в растворе ($V=10$ мл, pH 6, $m_{сорб}=0,1$ г, $t=15$ мин)

Предел обнаружения составляет Y (III), рассчитанный по 3S-критерию составляет 2 мкг/л ($n=5$, $S_r=0,5$, $P=0,95$). Диапазон определяемых содержаний составляет 6-500 мкг/л (коэффициент концентрирования 10).

Определению 2 мкг Y (III) на поверхности 0,1 г SiO₂-ПГМГ-Феррон при pH 6 не мешают 500-кратные количества Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II). Сорбционно-люминесцентному определению Y(III) не мешает солевой фон, создаваемый анионами SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, CO₃²⁻ до 2 г/л.

На основе полученных данных разработали методику сорбционно-люминесцентного определения Y (III) с использованием SiO₂-ПГМГ-Феррон в растворах. Правильность разработанной методики подтверждена независимым масс-спектрометрическим с индуктивно связанной плазмой методом анализа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00105.

УДК 543.42.062, 543.423.1, 543.51, 543.7/79

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ПРАЗЕОДИМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ
THE TECHNIQUES DEVELOPMENT FOR ANALYSIS OF PRASEODYMIUM USING THE OPTICAL EMISSION AND MASS SPECTROMETRY WITH AN INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

Цыганкова А.Р.^{1,2}, Лундовская О.В.¹, Дружинин Р.А.²
Tsygankova A.R.^{1,2}, Lundovskaya O.V.¹, Druzhinin R.A.²

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

e-mail: alphiya@niic.nsc.ru

Using ICP-OES and ICP-MS the instrumental determination of impurities in praseodymium was carried out. Optimal-compromise conditions for the registration of spectra, the concentration of the matrix component, analytical lines for ICP-OES and isotopes for ICP-MS were chosen. The ICP-OES procedure allow us to determine in praseodymium 54 impurity elements with LODs in the range from $5 \cdot 10^{-5}$ to $7 \cdot 10^{-2}$ % wt., the MS ICP procedure – 46 impurity elements with detection limits from $5 \cdot 10^{-6}$ to $3 \cdot 10^{-3}$ % wt.

Введение Редкоземельные металлы (РЗМ) получили широкое распространение во многих сферах наукоемкого производства. В большинстве случаев главным требованием, которое предъявляется к этим металлам, это их химическая чистота. РЗМ вводят в качестве легирующих добавок, наличие примесей в которых может неконтролируемо повлиять на физико-химические свойства веществ и функциональных материалов (ФМ) на их основе. Высокочистый празеодим используется в оптической и электротехнической промышленности, при производстве лазеров, сверхпроводников, мощных магнитов, в некоторых областях медицины. Для определения примесей в празеодиме необходимы чувствительные многоэлементные методы анализа. Наиболее перспективными из современных методов является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП). Данные методы обладают многочисленными достоинствами, основные из которых это рекордно низкие пределы обнаружения (ПО) и возможность количественного определения почти всех естественных элементов Периодической системы Д.И. Менделеева [1, 2].

Ввиду близких физико-химических свойств РЗМ, их разделение, очистка и анализ являются сложными многостадийными процессами. Необходим тщательный оперативный аналитический контроль на каждой стадии получения смеси РЗМ, выделенных РЗ соединений и ФМ на их основе. При этом для наиболее полной характеристики РЗМ и РЗ соединений, используют комплекс химических и физических методов.

Целью данной работы является разработка комплекса спектральных методик анализа празеодима, без предварительного отделения основы, обеспечивающих определение максимального количества примесей с минимальными ПО.

Исследование проводили на атомно-эмиссионном спектрометре высокого разрешения iCAP-6500 и масс-спектрометре iCAP Q. (Thermo Scientific). Жидкие образцы подавались в распылитель с помощью перистальтического насоса с использованием пневматического распылителя SeaSpray и распылительной камеры циклонного типа Tracey. Регистрацию спектров проводили, используя аргон высокой чистоты.

При приготовлении растворов использовали деионизованную воду (Direct-Q3, Millipore), азотную кислоту марки HNO₃ ос.ч. 27-5, дополнительно очищенную перегонкой без кипения (DuoPUR, Milestone). Образцы сравнения готовили из многоэлементных стандартных растворов (МЭС) фирмы «Скат» (Новосибирск).

Т а б л и ц а

Сравнение ПО примесей в Pr при АЭС ИСП и МС ИСП анализе, % мас.

Элемент	ПО		Элемент	ПО	
	АЭС ИСП	МС ИСП		АЭС ИСП	МС ИСП
Ag	6·10 ⁻²	5·10 ⁻⁶	Mn	4·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁵
Al	7·10 ⁻²	9·10 ⁻⁴	Mo	6·10 ⁻³	6·10 ⁻⁵
As	2·10 ⁻²	-	Na	8·10 ⁻³	-
Au	7·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴	Nb	4·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴
B	3·10 ⁻³	-	Ni	1·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴
Ba	1·10 ⁻³	2·10 ⁻⁵	P	2·10 ⁻²	-
Be	2·10 ⁻⁴	7·10 ⁻⁵	Pb	5·10 ⁻³	4·10 ⁻⁴
Bi	7·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴	Rb	6·10 ⁻³	7·10 ⁻⁶
Ca	4·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	Re	1·10 ⁻³	4·10 ⁻⁴
Cd	1·10 ⁻³	-	Sb	1·10 ⁻²	3·10 ⁻⁵
Co	2·10 ⁻³	2·10 ⁻⁵	Sc	5·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴
Cr	3·10 ⁻³	3·10 ⁻⁴	Se	6·10 ⁻²	9·10 ⁻⁴
Cu	4·10 ⁻³	5·10 ⁻⁴	Si	2·10 ⁻²	-
Dy	2·10 ⁻²	8·10 ⁻⁴	Sm	1·10 ⁻²	9·10 ⁻⁵
Er	6·10 ⁻³	3·10 ⁻⁴	Sn	7·10 ⁻³	3·10 ⁻⁵
Eu	7·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	Sr	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵
Fe	3·10 ⁻³	-	Ta	7·10 ⁻³	6·10 ⁻⁵
Ga	2·10 ⁻²	6·10 ⁻⁶	Te	-	5·10 ⁻⁵
Gd	7·10 ⁻²	-	Tb	4·10 ⁻²	-
Hf	9·10 ⁻³	8·10 ⁻⁶	Ti	5·10 ⁻³	1·10 ⁻³
Hg	4·10 ⁻³	9·10 ⁻⁵	Tm	3·10 ⁻²	7·10 ⁻⁵
Ho	5·10 ⁻²	7·10 ⁻⁵	V	2·10 ⁻³	2·10 ⁻⁵
In	6·10 ⁻²	8·10 ⁻⁵	W	4·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴
K	5·10 ⁻³	-	Y	5·10 ⁻⁴	9·10 ⁻⁵
La	6·10 ⁻³	2·10 ⁻³	Yb	1·10 ⁻²	7·10 ⁻⁵
Li	5·10 ⁻⁵	6·10 ⁻⁵	Zn	6·10 ⁻⁴	3·10 ⁻³
Lu	4·10 ⁻⁴	-	Zr	6·10 ⁻³	5·10 ⁻⁵
Mg	2·10 ⁻⁴	-	N	54	46

В ходе выполнения работы были оптимизированы следующие параметры инструментального определения аналитов в празеодиме: для АЭС ИСП анализа выбраны аналитические линии элементов примесей; для МС ИСП анализа выбраны изотопы,

свободные от спектральных наложений; выбрана оптимально-компромиссная концентрация матричного элемента и мощность, подводимая к ИСП для каждого из методов. При разработке методик оценивали ПО примесных элементов (3s-критерий) и правильность результатов определения элементов примесей (методом «введено-найдено»).

АЭС ИСП методика количественного анализа позволяет определять 54 примесных элементов: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Hg, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Re, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Ti, Tm, V, W, Y, Yb, Zn, Zr.

МС ИСП методика количественного анализа позволяет определять 46 примесных элементов: Ag, Al, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Hg, Ho, In, La, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Re, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, Tl, Tm, V, W, Y, Yb, Zn, Zr.

В таблице представлено сравнение ПО, полученных по разработанным методикам.

Как видно из таблицы, ПО которые обеспечивает МС ИСП методика на 1-2 порядка ниже, чем АЭС ИСП. Однако примеси As, B, Cd, Fe, Gd, K, Lu, Mg, Na, P, Si и Tb можно определить только по методике АЭС ИСП, так же следует отметить, что ПО для Zn для АЭС ИСП методики в 5 раз ниже, чем для МС ИСП методики.

Для методики АЭС ИСП ПО лежат в интервале от $5 \cdot 10^{-5}$ до $7 \cdot 10^{-2}$ % мас. Для методики МС ИСП – от $5 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ % мас. Внутривлабораторная прецизионность не превышает 15–20 %.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР ИНХ СО РАН по проекту V.45.1.4. №госрегистрации 0300-2016-0020.

Список литературы

1. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индукционной плазмой // Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Аналитическая химия. 1990. Том 2. С. 3–251.
2. Путьшев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург : УрО РАН, 2006. 276 с.

УДК 544.07

АНАЛИЗ КЕРНОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО РЕЗОНАНСА ANALYSIS OF KERNS BY ELECTRON SPIN RESONANCE METHOD

Цыро Л.В.¹, Пичугина А.А.¹, Унгер Ф.Г.²

Tsyro L.V.¹, Pichugina A.A.¹, Unger F.G.²

¹Сургутский государственный университет, Сургут, Россия

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

e-mail: larisa.tsyro@yandex.ru

For geology and geochemistry, an important role is played by the study of the properties of rocks surrounding productive horizons. The study of kerns is primarily descriptive, so the use of physico-chemical methods of analysis is relevant. The method of electron spin resonance allows us to determine the presence and quantify the spin centers in the rocks.

В настоящее время, в связи с активным использованием нефтей и природного газа в промышленности, актуальной проблемой стал поиск критериев прогнозирования нефтегазаносности разрабатываемого района, а также возможность ответа на вопросы связи состава керна с преобразованностью органического вещества пород, влияния металлов,

содержащихся в горных породах, на процессы формирования нефти. Исследование кернового материала необходимо для изучения геологического строения залежей, определения запасов, составления схем разработок месторождений и поиска способов воздействия на пласты. Для геологии и геохимии важную роль играет изучение свойств пород, окружающих продуктивные горизонты.

По химическому составу осадочные породы состоят главным образом из кремнезема, глинозема, закиси железа, окиси магния, кальция, натрия, калия. Осадочные породы содержат значительный процент углекислоты, двуокиси титана и др. Главными типами осадочных пород являются глины, глинистые сланцы, пески, песчаники и известняки. Глины и глинистые сланцы достигают 80 %, пески приблизительно 15 %, карбонатные породы 5 %.

Рассмотрение большого количества спектров кернов, полученных методом электронного спинового резонанса (ЭСР) для различных пород исследованных месторождений, позволяет сделать вывод об общности природы спиновых центров в породах. Для всех спектров наблюдается близкие формы линий, которые повторяются для кернов разных пород и разных месторождений. Это происходит в связи с тем, что химический состав различных пород отличается незначительно, керновые материалы различаются степенью сцементированности.

Интенсивность линии зависит от концентрации спиновых центров, а изменение формы линии, смещение пиков зависит от строения радикала. Спектры ЭСР всех типов пород имеют высокую интенсивность, широкую линию и достаточно сложный и неразрешенный вид. Анализ спектров свидетельствует о наличии в образцах многоспиновых атомов с нулевым ядерным спином – неразрешенное тонкое взаимодействие (например, атомов группы железа и некоторых редких земель, актинидов). Элементы более или менее разрешенной сверхтонкой структуры, проявляющиеся в системах пиков из 6 линий, свидетельствуют о наличии в породе малоспиновых атомов с ядерным спином $5/2$.

Сверхтонкая структура узкого пика в области $g = 2$ в таких образцах не может быть получена из-за длительности решеточных спин – релаксационных процессов, о чем свидетельствует малая мощность СВЧ – насыщения этого пика поглощения. В то же время, короткие времена релаксации характерны для носителей всех остальных сигналов, параметры насыщения для которых достигаются только при очень большой СВЧ – мощности клистрона. Интенсивность спектров свидетельствует лишь о небольшой примеси брекчии кристаллических структур многообразного фазового состава, спиновая структура которых проблематична. Исследованные порошки кернов по этому признаку можно было бы отождествить с плохо сцементированными наноматериалами различного состава.

Из анализа полученных данных можно сделать вывод, что с глубины 2000 м наблюдается тенденция уменьшения концентрации спиновых центров ($C_{\text{СЦ}}$). Для малых глубин данных очень мало и судить об изменении концентрации спиновых центров в этом интервале сложно. Можно заметить, что значения $C_{\text{СЦ}}$ в этом интервале глубин не превышают значения $6 \cdot 10^{21}$ спин/г.

В коллекции керновых материалов имеется несколько месторождений, в которых керны отобраны в широком интервале глубин от 1300 м до 2900 м. Для таких месторождений область максимального значения $C_{\text{СЦ}}$ – это интервал с 2000 м до 2300 м. В области более 2300 м значение $C_{\text{СЦ}}$ минимально. Увеличение $C_{\text{СЦ}}$, «всплески» концентрации происходят для некоторых образцов аргиллита и песчаника, которые, вероятно, являются более рыхлыми по сравнению с остальными образцами. Таким образом, можно констатировать, что для большинства пород с увеличением глубины залегания ядра происходит уменьшение концентрации спиновых центров.

Для органического вещества ядра, который на спектре проявляется как синглет спектра свободных радикалов, концентрация спиновых центров ($C_{\text{СЦ}}^{\text{S}}$) во всем интервале глубин составляет величину порядка 10^{18} спин/г. В глубинной области наблюдается

возрастание C_{CC}^S для некоторых образцов – угольных переслаивающихся пород. Для этих образцов значение может достигать 10^{20} спин/г. Эффект завышения C_{CC}^S для некоторых образцов происходит за счет того, что спектр синглета свободных радикалов дает не только органическое вещество породы, но и углерод (табл.).

Т а б л и ц а

Характеристика образцов кернов

Месторождение	№ образца	Порода	Глубина залегания	$C_{CC}^S \cdot 10^{-18}$, спин/г
Арчинское	1	углистый аргиллит	3050,0–3055,0	1,6
Нижне-Табаганское	1	углистый аргиллит	2738,0–2739,0	18,7
Калиновое	5	алевролит	2818,0–822,0	4,1
Калиновое	8	аргиллит	2549,0–2557,0	2,0
Калиновое	12	уголь	2930,0–2936,0	226,0
Калиновое	13	уголь	2936,0–2941,0	626,7
Северо-Калиновое	1	аргиллит	2636,0–2646,0	2,7
Северо-Калиновое	13	аргиллит	2709,0–2713,0	7,6
Северо-Калиновое	14	аргиллит	2690,0–2697,0	1,5
Северо-Калиновое	15	переслаивающиеся глина, алевролит	2697,0–2705,0	2,5
Северо-Калиновое	17	аргиллит	2592,0–2597,0	4,0
Северо-Калиновое	19	аргиллит	2608,0–2612,0	2,1

Все керны бурения имеют сигнал электронного спинового резонанса. Спиновые свойства коллектора, «слипаемость» нефтяного материала с ним, возможность извлечения нефти или повышения нефтеотдачи, связь этих параметров с квантово-механическими причинами существования внутри- и межмолекулярных взаимодействий указывают на необходимость применения квантовой механики при исследовании химизма обобщенных свойств системы газ – нефть – вода – коллектор.

Исследование кернового материала необходимо также для изучения геологического строения залежей, определения запасов, составления схем разработок месторождений и поиска способов воздействия на пласты. Поиск возможной корреляции традиционных геофизических данных с данными, полученными современными физико-химическими методами, одним из которых является метод ЭСР, продолжает быть актуальным.

УДК 544.7

**ИЗУЧЕНИЕ ПОГЛОТИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ
АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТИ
THE STUDY OF THE ABSORPTION PROPERTIES VEGETABLE RAW
MATERIALS OF THE ASTRAKHAN REGION**

**Шакирова В.В., Староверова О.В., Садомцева О.С.
Shakirova V.V., Staroverova O.V., Sadomceva O.S.**

Астраханский государственный университет, Астрахань, Россия
e-mail: svv_2004@mail.ru

In this study, an attempt is made to assess the absorption properties of plant raw materials of the Astrakhan region, with the aim of their further use for water purification from various kinds of toxicants. The study revealed that extracts of stems, roots and inflorescences of reeds, cattail and cane can be used as sorbents for environmental and technological purposes.

В настоящее время проблема загрязнения водных ресурсов является по-прежнему актуальной, в связи с продолжающимся ростом антропогенной нагрузки на природную среду. Вредные химические элементы и вещества попадают в водоемы, ухудшая их санитарное состояние и вызывая необходимость глубокой очистки воды перед использованием ее для хозяйственно-питьевых и некоторых промышленных целей.

Для очистки воды все большее применение находят неуглеродные сорбенты естественного и искусственного происхождения. Использование таких сорбентов обусловлено достаточно высокой емкостью, избирательностью, сравнительно низкой стоимостью и доступностью. Поэтому изучение природных материалов для создания на их основе принципиально новых высокоэффективных сорбентов с целью повышения эффективности очистки сточных вод имеет важное теоретическое и прикладное значение.

Задачей настоящей работы является исследование поглотительных способностей растительного сырья Астраханской области с целью их дальнейшего использования для очистки воды от различного рода токсикантов.

Объектами исследования в работе послужили водные экстракты стеблей, корней и соцветий камыша, рогоза и тростника. Растения произрастают по берегам многочисленных естественных и искусственных водоёмов в нижней пойме реки Волги и приносят немалый ущерб хозяйству. Отметим, что попытки использования этих растений оказались неэффективными и в настоящее время их сжигают в весенний период, что неблагоприятно сказывается на состоянии окружающей среды.

С использованием стандартной методики [1] была изучена удельная поверхность объектов исследования, с использованием кристаллического фиолетового из водных растворов. Параллельно проводили исследование с активированным углем, с целью сравнения результатов. Полученные в ходе эксперимента значения, представлены в таблице (табл.).

Таблица

Удельная поверхность растительного материала

Растительные материалы	Удельная поверхность, м ² /г	Растительные материалы	Удельная поверхность, м ² /г
Соцветие рогоза	737,2	Стебель тростника	897,7
Стебель рогоза	826,9	Корень тростника	892,2
Соцветие тростника	863,8	Стебель и соцветие камыша	814,3

Эффективность извлечения вещества из одной фазы в другую можно выразить степенью извлечения. Степень извлечения безразмерная величина, иногда измеряемая в процентах, показывающая, какая доля абсолютного количества вещества улавливается сорбентом [2, 3]. С целью оценки эффективности поглощения, была рассчитана данная величина в зависимости от времени, результаты представлены на рисунке (рис.).

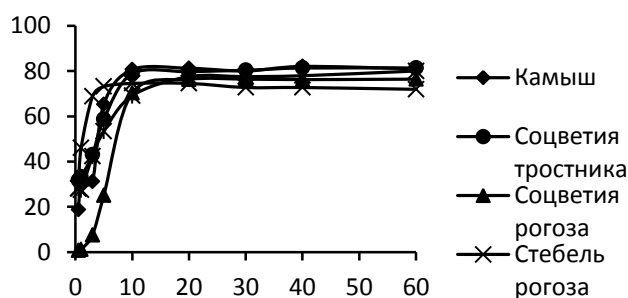


Рис. Зависимость степени извлечения от времени

Как видно из полученных результатов исследуемые растительные материалы, степень поглощения кристаллического фиолетового в течение одного часа составляет около 80 %. Данные результаты позволяют предположить, что рассматриваемые объекты вполне можно использовать в качестве сорбентов, однако окончательные выводы можно сделать только после проведения полного изучения растительных материалов.

Список литературы

1. ГОСТ 4453–74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный: Взамен ГОСТ 4453-48. Введ. с 01.01.76. М. : Изд-во стандартов, 1974, 21 с.
2. Шакирова В.В., Садомцева О.С., Джигола Л.А., Елина В.В., Цаплин Д.Е., Шустова Н.Ю. Способ очистки сточных вод от углеводородов нефти и нефтепродуктов // Экологические системы и приборы. 2015. № 1. С. 34–39.
3. Староверова О.В., Шакирова В.В. Сорбционная способность растительного сырья Астраханской области // Наука и образование третьего тысячелетия: сб. науч. трудов межд. научно-практической конф. 2017. С. 30–32.

УДК 543.552, 543.054

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА В СВАРОЧНЫХ АЭРОЗОЛЯХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ DETERMINATION OF CHROME IN WELDING AEROSOLS BY THE METHOD OF THE STRIPPING VOLTAMPEROMETRY

Шибаетов А.Ю., Грачёв М.А., Шелковников В.В.
Shibayev A.YU., Grachov M.A., Shelkovnikov V.V.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: alex941g@gmail.com

A method for determining the chromium content in welding airholes by stripping voltammetry was proposed. Optimized definition conditions. The analysis is carried out on a carbon-containing electrode, on an ammonia-buffer background. A characteristic peak is observed in the region of -0.5 V.

При выполнении сварочных работ происходит выделение в воздух канцерогенных веществ, в результате чего у рабочего персонала могут возникнуть профессиональные заболевания.

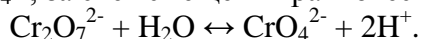
Состав сварочных аэрозолей различен и зависит от типа свариваемого материала и используемого оборудования. Основными компонентами сварочных аэрозолей являются металлы (Fe, Mn, Zn, Cr), а также их оксиды, фториды, силикаты и другие примеси. В связи с таким разнообразным составом сварочных аэрозолей, их анализ является трудоемким, продолжительным и экономически затратным.

Отбор проб воздуха рабочей зоны производили на фильтры типа АФА путем прокачивания воздуха с помощью аспиратора с постоянной скоростью 10 дм³/мин. Переведение твердой составляющей сварочного аэрозоля с фильтра осуществляли обработкой фильтра 1 М раствором азотной кислоты. В полевых условиях консервация пробы осуществляется извлечением твердой составляющей сварочного аэрозоля с фильтра и переносом ее в пленку поливинилового спирта. Поливиниловый спирт предотвращает воздействие окружающей среды на исследуемый образец. При соблюдении условий хранения такой образец может быть транспортирован в лабораторию для проведения анализа. Переведение твердой составляющей сварочного аэрозоля из консервированной формы в аналитическую осуществляли методом мокрого озоления кислотами.

Несомненными преимуществами для определения хрома обладает метод инверсионной вольтамперометрии благодаря высокой чувствительности, селективности и простоты аппаратного оформления. Однако определение хрома данным методом затруднено из-за многообразия форм его нахождения в сварочных аэрозолях, а также нестабильности аналитического сигнала. В данной работе предложена экспрессная, экономически выгодная и простая в исполнении методика определения хрома.

Для определения хрома (VI) мы предлагаем использовать двухэлектродную ячейку с графитосодержащим электродом в качестве индикаторного и хлоридсеребряного (в 1 М КСl) электрода сравнения.

Изучено влияние состава и pH фоновых электролитов на величину и воспроизводимость аналитического сигнала хрома. Наилучшие результаты получены в аммиачном буферном растворе с pH 9,8. При данном pH хром в растворе существует преимущественно в форме CrO_4^{2-} , за счет смещения равновесия в системе



В данных условиях на вольтамперной кривой регистрируется анодный пик хрома при потенциале +0,5 В, величина которого линейно растет с увеличением концентрации хрома в анализируемом растворе (рис. 1).

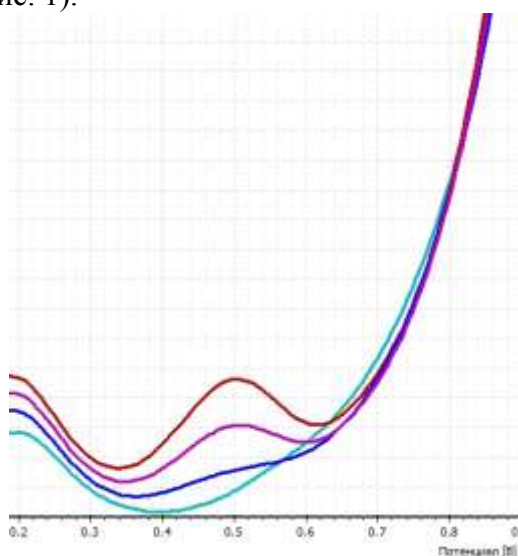


Рис. 1. Вольтамперные кривые окисления хрома в аммиачном буферном растворе

Для выбора оптимальных условий регистрации аналитического сигнала изучено влияние потенциала электролиза на величину тока пика хрома (рис. 2).

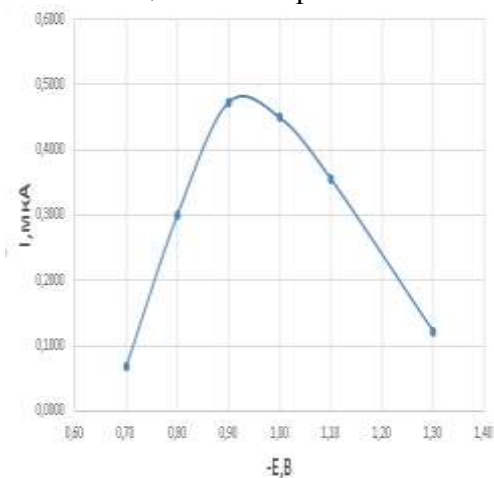


Рис. 2. Влияние потенциала электролиза на величину анодного пика хрома

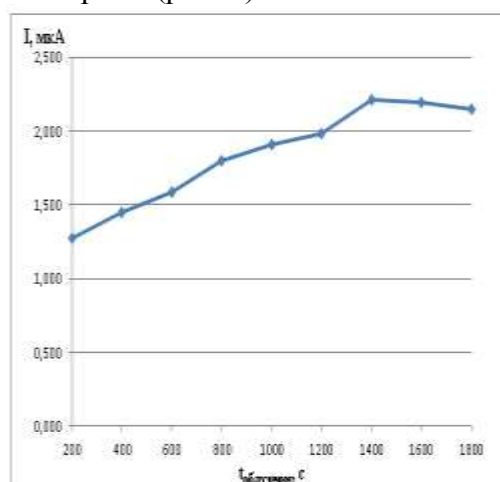


Рис. 3. Влияние времени УФ облучения на аналитический сигнал хрома

Предельный ток достигается в области $-0,9 \div -1,0$ В, поэтому в качестве оптимального выбран потенциал накопления $-0,9$ В.

При последовательной регистрации повторных вольтамперных кривых было отмечено, что величина анодного пика хрома уменьшается. Для предотвращения этого, мы предлагаем перед анализом проводить ультрафиолетовое облучение растворов. Это позволяет стабилизировать сигнал хрома, предотвратив переходы его из одной формы в другую. Полнота перехода хрома в аналитически активную форму зависит от времени ультрафиолетового облучения. Из рис. 3 видно, что 20 минут предварительного УФ облучения достаточно, чтобы стабилизировать аналитический сигнал. Железо, марганец, цинк не влияют на определение хрома по предлагаемой методике.

СОДЕРЖАНИЕ

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ТРЕТ-БУТИЛНИТРОМОЧЕВИНЫ Ермошина В.А., Ильясов С.Г.....	6
ИЗУЧЕНИЕ ТРЁХЪЯДЕРНЫХ ФЕНИЛВИНИЛИДЕНОВЫХ КЛАСТЕРОВ С МЕТАЛЛООСТОВОМ ReFeM (M = Pt, Pd) МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОХИМИИ И ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ Зимонин Д.В., Верпекин В.В., Бурмакина Г.В., Максимов Н.Г., Чудин О.С., Рубайло А. И.....	8
НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ТЕРМАЛЬНО АКТИВИРОВАННОЙ ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ ДЛЯ ОСИД Измайлова Н.В., Самсонова Л.Г.	10
ПОИСК НОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ С ПРОТИВОМИКРОБНЫМ ДЕЙСТВИЕМ В РЯДУ АМИДОВ АДАМАНТАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ Исаева У.Б. , Ахметова Г.С., Пралиев К.Д., Датхаев У.М., Омырзаков М.Т., Абдамбаев Д.А., Сейлханов О.Т.....	12
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-ε-КАПРОЛАКТОНА И ГИДРОКСИАПАТИТА МЕТОДАМИ МЕХАНИЧЕСКОГО СМЕШЕНИЯ И IN SITU Карасева С.А., Ботвин В.В.....	14
МАХ-ФАЗЫ СИСТЕМЫ Ti-Al-C Квашина Т.С., Уваров Н.Ф.	16
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ФТАЛОЦИАНИНА АЛЮМИНИЯ Клименко И.В., Лобанов А.В., Трусова Е.А.	17
СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА Корнилов Д. Ю.....	21
ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИИ ЧАСТИЦ СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В СТРУКТУРЕ ПАРАФИНОВЫХ ПЛЕНОК Кузнецов Н.М., Бакиров А.В., Петерс Г.С., Белоусов С.И., Чвалун С.Н.	23
IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ЧАСТИЦ СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В СРЕДЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ Кузнецов Н.М., Бакиров А.В., Столярова Д.Ю., Белоусов С.И., Чвалун С.Н.	25
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ – Re-Ru, Re-Ni-Ru – АЛКОКСОПРОИЗВОДНЫЕ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА Куликова Е.С., Дробот Д.В., Ефремова Е.И.....	27
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТИОБАРБИТУРАТА ЖЕЛЕЗА(III) Лакеев А.П., Хомякова А.О., Коротченко Н.М.	29
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ЭЛЕМЕНТНОГО СЕЛЕНА В ПОЛИСАХАРИДНОЙ МАТРИЦЕ КАППА-КАРРАГИНАНА Лесничая М.В., Шендрик Р.Ю., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А.....	31
ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ СВС-ПИГМЕНТОВ Львов О.В., Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., Назарова А.Ю.	33
АЛКИЛИРОВАНИЕ 1-ГИДРОКСИПИРРОЛО[3,4-f]ИНДОЛ-5,7-ДИОНОВ Макарова Е.С., Чиркова Ж.В.....	35
МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $YV_xP_{1-x}O_4$ Мальцев С.А., Куркин Н.А., Томина Е.В.	37

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТА ШАБАЗИТА ИЗ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА НАХЧЫВАНА Мамедова Г.А.	38
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrCeO}_2$ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНОЛА Масленкова С.А., Чуклина С.Г. Харламова М.Ю., Кирюшкина В.В., Пылинина А.И.....	40
КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ВАНАДАТОВ ВИСМУТА. ПОЛУЧЕНИЕ, АТТЕСТАЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ Мокрушина А.Г., Крылов А.А., Емельянова Ю.В., Буянова Е.С.	42
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ОРТОАЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ Мошкина А.В.	43
СИНТЕЗ И РОСТСТИМУЛИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ДИТИОКАРБАМАТОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ Муканова М.С., Сычева Е.С., Токпаев Р.Р., Мухамадиев Н.С., Сарсенбаева Г.Б.....	45
ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИДИМЕТИЛБОРЦИРКОНСИЛОКСАНА ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПО РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ Неёлова О.В., Шутов Д.Г., Панова Т.А.	47
ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ОКСИДОВ ГРАФИТА Никитёнок О.В., Нецкина О.В., Баннов А.Г. .	49
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В.	50
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫХ ХОЛЕСТЕРИНОМ ПОЛИМЕРНЫХ И ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ Осипенко А.А., Боровикова Л.Н., Писарев О.А.....	52
КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СЛОЖНООКСИДНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{BaO} - \text{In}_2\text{O}_3$: ТЕРМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Патрушева Д.А., Матвеев Е.С., Кочетова Н.А.	54
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ D-ЭЛЕМЕНТОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ Прокопенко А.А., Аксенова Ю.В., Овчинников Д.С., Кузнецова Р.Т., Бумагина Н.А.	57
О НАПРАВЛЕННОСТИ ПЕРВИЧНОЙ АТАКИ ПЕРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ C-H -СВЯЗЕЙ 2-БУТАНОЛА Пучков С.В., Непомнящих Ю.В.....	59
ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ СОВМЕСТНОГО ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ Рогова И. А.....	61
DEVELOPMENT OF PHOTOCATALYTIC TITANIA BASED NANOCOMPOSITES FOR WASTEWATER TREATMENT Ruzimuradov O.N., Hojamberdiev M. , Mamatkulov Sh.I., Musaev Kh.B., Aleksander Gurlo.....	63
СЛОИСТЫЕ ДВОЙНЫЕ ГИДРОКСИДЫ МАГНИЯ, КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА СО СТРУКТУРОЙ ГИДРОТАЛЬКИТА – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША Рыльцова И.Г., Лебедева О.Е., Roessner F., Einemann M.....	65
СИНТЕЗ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУРНЫХ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ В МИКРОПЛАЗМЕННОМ РЕЖИМЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ Рябиков А.Е., Баранова Т.А., Чубенко А.К., Долгова Ю.Н., Мамаев А.И.	67
КАТИОНПРОВОДЯЩИЕ ФАЗЫ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{YbPO}_4$ Садыкова М.М., Купенко В.И., Спиридонов Ф.М., Зимина Г.В., Фомичев В.В.....	69

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТАГАНСКОГО БЕНТОНИТА ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ Mn (II) В ВОДНОЙ СРЕДЕ Сайлаубай С.Е., Кусаинова М.Ж., Кайынбаева Р.А., Агатаева А.А., Ермакова К.Е., Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж.....	70
КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ L-ЛАКТИДА ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОМЕРОВ L-МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ Салей Д.С., Ботвин В.В.	72
ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ОКИСЛЕНИЕМ ГЛИОКСАЛЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНВОДОРОДНЫХ КИСЛОТ Саликов А.С., Поздняков М.А., Жук И.В., Ботвин В.В.	74
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТОВ КОБАЛЬТА (II), НИКЕЛЯ (II), МЕДИ (II) И ЦИНКА (II) С НИКОТИНАМИДОМ Санникова В.А., Черкасова Т.Г.	76
АЗОХРОМОФОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТРИЦИАНОДИФЕНИЛЬНЫЙ И/ЛИ ТИАДИАЗОЛЬНЫЙ БЛОКИ. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА Селиванова Г.А., Сколяпова А.Д., Амосов Е.В., Шундрин И.К., Карпова Е.В., Багрянская И.Ю., Коротаев С.В., Шелковников В.В., Плеханов А.И., Микерин С.Л., Симанчук А.Э., Третьяков Е.В.	78
РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАБЕНЗИЛГЛИКОЛЬУРИЛА Сеницына А.А., Ильясов С.Г.	80
4-ФЕНИЛНАФТОКСИБУТИНИЛПИПЕРАЗИНЫ В КАЧЕСТВЕ РЕТАРДАНТОВ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР Сычева Е.С., Муканова М.С., Иманкулова К.Н., Ли Т.Е., Ю В.К.....	82
ДИТИОКАРБАМАТЫ ОБЛАДАЮЩИЕ КОРНЕОБРАЗУЮЩЕЙ АКТИВНОСТЬЮ Сычева Е.С., Муканова М.С., Муканова Г.С., Ержанов К.Б.	84
ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕГРАЛЬНОЙ КИСЛОТНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ Сютова Е.А., Джигола Л.А.	86
СИНТЕЗ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ Танасенко Е.В.	88
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ Ag-CeO ₂ /SBA-15 Таратайко А.В., Михеева Н.Н., Ларичев Ю.В., Мамонтов Г.В.	90
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТЕКЛА КАК КОМПОНЕНТА МЕТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПАСТ ДЛЯ АЛЮМОНИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ Тарновский Р.В., Дитц А.А.	92
СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА ФЕРРИТА ВИСМУТА, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ ГОЛЬМИЯ Томина Е.В., Куркин Н.А., Мальцев С.А.	97
МОСVD ПЛЕНОК ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ ИЗ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ Уркасым кызы С., Крисюк, В.В., Тургамбаева, А.Е., Мирзаева, И. В.	99
СИНТЕЗ И ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПУРПУРИНА С ХЛОРАНГИДРИДАМИ ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ Харламова Т.В., Сейдахметова Р.Б., Пралиев К.Д.	100
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТНЫХ(III) КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ ЛАНТАНОИДОВ(III) С НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ Черкасова Е.В., Первухина Н.В., Куратъева Н.В., Черкасова Т.Г.	102
ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ Чигорина Т.М.	104
ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ Pt(IV) БИЛИГАНДНЫМИ СОРБЕНТАМИ Шалда С.О., Бородина Е.В.	106

ФЛИП-ФЛОП ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ НА ПЛЕНКАХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МЕТАЛЛИЗИРОВАННОГО АНОДИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ Шелковников В.В., Васильева Н.В., Коротаев С.В.	108
СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НАНОЧАСТИЦ И ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМ В АГРОТЕХНОЛОГИЯХ Шилова О.А., Панова Г.Г., Хамова Т.В., Николаев А.М., Коваленко А.С., Копица Г.П., Удалова О.Р., Аникина Л.М., Баранчиков А.Е., Иванов В.К.	110
5-(АРИЛМЕТИЛИДЕН)-2,4,6-ПИРИМИДИН-2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-ТРИОНЫ В РЕАКЦИИ С ЗАМЕЩЕННЫМИ N-ОКИСЯМИ БЕНЗОНИТРИЛА Юртаева Е.А., Лужнова С.А., Тырков А.Г. ...	112
СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ТИТАНОСИЛИКАТОВ ГРУППЫ ИВАНЮКИТА Яничева Н.Ю. ^{1,2} , Иванюк Г.Ю., Селиванова Е.А., Яковенчук В.Н. , Николаев А.И., Житова Е.С., Паникоровский Т.Л.	113
СИНТЕЗ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА НА ОСНОВЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ Яркина Е.М., Кошель Г.Н., Лебедева Н.В., Кошель С.Г., Курганова Е.А., Фролов А.С.	115
ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ Андриенко О.С., Коботаева Н.С., Скороходова Т.С., Маракина Е.И., Сачков В.И., Медведев Р.О.	118
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЙ МЕТОД СИНТЕЗА НИКОТИНОВОЙ И ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТ Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Югай О.К., Серебрянская А.П., Курмакызы Р., Имангазы А.М.	120
ПРОЦЕСС РАЗДЕЛЬНОГО ПОЛУЧЕНИЯ H ₂ И СО ИЗ МЕТАНА Галанов С.И., Сидорова О.И. ...	122
РАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ СЕРЫ БЕНЗОЛОМ ИЗ ШЛАМ-БИТУМА (КЕКА) - ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ Галузий Н.В., Черкасова Т.Г., Пронина С.Н.	123
ПРИМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ Грушова Е.И.	125
ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ С УЧАСТИЕМ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО ВОЛОКНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОДИСПЕРСНЫМ ЖЕЛЕЗОМ Жданова М.В., Ямщиков П.С., Наумова Л.Б.	126
КРЕКИНГ ОКИСЛЕННЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б.	128
ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДОСТУПНОГО СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА Николаев А.И., Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Калашникова Г.О.	130
ФТОРАММОНИЙНЫЙ СПОСОБ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОЙ РУДЫ Орлов В.В., Медведев Р.О.	132
ТЯЖЕЛЫЕ БЕТОНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНВЕРТЕРНОГО ШЛАКА Скрипникова Н.К. , Семеновых М.А. , Григоревская Д.К.	134
ПРОЦЕСС ПИРОЛИЗА 1,2-ДИХЛОРПРОПАНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРИСТОГО АЛЛИЛА Фомченков М.А., Сидорова О.И., Галанов С.И., Магаев О.В.	136
НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ТАЛЛОВОГО МАСЛА, КАК ОСНОВНОГО ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОНЕНТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ Шашкова Е.И., Насакина Д.К., Насакин О.Е., Васильева С.Ю.	137

АНАЛИЗ ПИТЬЕВЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОД Александра С.Я., Цыро Л.В., Пичугина А.А., Унгер Ф.Г.	140
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРИПТОФАНА И 5-ГИДРОКСИТРИПТОФАНА Алтыев А.М., Фрянова М.С., Шелковников В.В.	142
ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК В СМАЗОЧНЫХ МАСЛАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ Ахмедов Р.Л., Кравцова С.С.	144
ФОТОТРАНСФОРМАЦИЯ БИСФЕНОЛА А В ВОДЕ Бочарникова Е.Н., Краюхина В.С., Чайковская О.Н., Гомез Х., Гомез М., Мурсия М.	145
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ (V) В ВИДЕ КОМПЛЕКСА С РОДАМИНОМ Ж МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В ОБЪЕКТАХ КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ Брославский Н.В., Шелковников В.В.	147
СРАВНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДОВ АЭС ДПТ И АЭС ИСП ПРИ АНАЛИЗЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ГЕРМАНИЯ Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И.	149
ОСОБЕННОСТИ ФОТОДЕГРАДАЦИИ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ Кудлацкая А.А., Соколова И.В., Наумова Л.Б.	151
МОДЕЛИРОВАНИЕ УДЕРЖИВАНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ Курнышева Ю.П., Курбатова С.В.	153
РАЗРАБОТКА ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ И КОМБИНИРОВАННЫХ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ И МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДИК АНАЛИЗА КАДМИЯ И ЕГО ОКСИДА Лундовская О.В., Цыганкова А.Р., Медведев Н.С., Сапрыкин А.И.	155
К ВОПРОСУ О ДИСТАНЦИОННОМ КОНТРОЛЕ ПОТООТДЕЛЕНИЯ Макарова А. В., Князькова А.И.	157
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИОННО-СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКИ И ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ ПРОБ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПРЕДЕЛОВ ОБНАРУЖЕНИЯ ПРИ ИСП-МС АНАЛИЗЕ МОЛИБДЕНА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ Медведев Н.С., Толстова П.О., Сапрыкин А.И.	159
ПРОТОТИП МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕТЕКТОРА - ГАЗОАНАЛИЗАТОРА ДЛЯ СИСТЕМ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА. Моисеев Д.Н., Свириденок А.И.	161
ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ МЕРГЕЛЯ МЕТОДАМИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ Низкохат Е.И., Джигола Л.А., Мифтяева Р.Р.	163
ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ВОЛОС КАК БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ ИНДИКАТОР ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ Обухова А.В., Махортова Т.В., Отмахов В.И.	165
КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССОВ АССОЦИАТООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЧНЫХ КАМНЕЙ Пичугина А.А., Цыро Л.В.	167
КОНТРОЛЬ СОСТАВА ЖЕЛЧНЫХ КАМНЕЙ ПАЦИЕНТОВ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ Пичугина А.А., Цыро Л.В.	169
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ И ЦИНКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИТНОГО УГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА Полубояринова Ю.А., Шумар С.В.	171

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ Полякова Е.В., Сапрыкин А.И.	173
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ Тихонова И.А., Мишина В.Е., Скворцова Л.Н.	175
КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССОВ АССОЦИАТООБРАЗОВАНИЯ В НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ ФОТОННОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ Ульянов Д.И., Акулова А.В., Потапенко А.А., Цыро Л.В.	177
СОРБЦИОННО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Y(III) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ И 7-ЙОД-8-ОКСИХИНОЛИН-5-СУЛЬФОКИСЛОТОЙ Хилло Ю.Д., Буйко О.В., Лосев В.Н.	179
РАЗРАБОТКА МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ПРАЗЕОДИМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ Цыганкова А.Р., Лундовская О.В., Дружинин Р.А.	181
АНАЛИЗ КЕРНОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО РЕЗОНАНСА Цыро Л.В., Пичугина А.А., Унгер Ф.Г.	183
ИЗУЧЕНИЕ ПОГЛОТИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТИ Шакирова В.В., Староверова О.В., Садомцева О.С.	185
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА В СВАРОЧНЫХ АЭРОЗОЛЯХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ Шибяев А.Ю., Грачёв М.А., Шелковников В.В.	187

Научное издание
**ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И
ТЕХНОЛОГИИ**

Материалы Международной научной конференции
22–25 мая 2019 г.
Том 2.

Scientific publication
MULTIFUNCTIONAL CHEMICAL MATERIALS AND TECHNOLOGIES
Abstracts International scientific conference
May 22–25, 2019
Vol. 2

Издание подготовлено в авторской редакции

Подписано в печать 30.04.2019. Формат 60×84/8.
Усл.печ.л. 22,79. Уч.-изд. л. 21,27. Тираж 100 экз. Заказ № 304/2019.

«Офсет Центр»
Адрес: 634029, г. Томск, пер. Плеханова, 11.
тел.: (3822) 51-09-59, 52-65-15.