

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

Институт нефте- и углехимического синтеза
Иркутский научный центр СО РАН

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ ГЛАЗАМИ МОЛОДЕЖИ – 2015

Тезисы докладов
Международной научной конференции,
посвященной 70-летию Победы
в Великой Отечественной войне

ТЭХГМ-2015

Иркутск, 18–22 мая 2015 г.



УДК 54(063)
ББК 24л0
Т33

Печатается по решению
ученого совета химического факультета ИГУ

**Конференция проводится при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований,
Грант РФФИ № 15-33-10033**

Редакционная коллегия:

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

Т33

Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи – 2015 : тез. докл. Междунар. науч. конф., посвящ. 70-летию Победы в Великой Отечеств. войне. Иркутск, 18–22 мая 2015 г. / ФГБОУ ВПО «ИГУ» ; Ин-т нефте- и углехим. синтеза ; Иркут. науч. центр СО РАН. – Иркутск : Изд-во ИГУ, 2015. – 304 с.

ISBN 978-5-9624-1237-5

Тезисы отражают результаты научно-исследовательской работы студентов, аспирантов и молодых ученых из вузов и научно-исследовательских организаций по трем научным направлениям: «Неорганическая и аналитическая химия», «Органическая химия» и «Физическая химия».

Предназначены для ознакомления студентов, аспирантов, преподавателей и научных сотрудников вузов химического, химико-технологического и медицинского профиля с некоторыми достижениями, совершенными в последнее время.

УДК 54(063)
ББК 24л0

ISBN 978-5-9624-1237-5

© ФГБОУ ВПО «ИГУ», 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИКИ ВОЕННЫХ ЛЕТ	16
---------------------------------	----

СЕКЦИЯ «Неорганическая и аналитическая химия»

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО СОПОЛИМЕРА ПО ОТНОШЕНИЮ К ГЕКСАХЛОРИДНОМУ КОМПЛЕКСУ ПЛАТИНЫ <i>А. И. Андреева, Л. П. Шаулина</i>	20
СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА <i>К. В. Аришина, З. А. Михайловская</i>	22
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ ПАЛЛАДИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИМ СОПОЛИМЕРОМ <i>Т. А. Бабенко, Л. П. Шаулина</i>	24
ТРИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АМИДОКСИМОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К СОЧЕТАНИЮ С КООРДИНИРОВАННЫМИ НИТРИЛАМИ <i>Д. С. Болотин, М. Я. Демакова, А. С. Новиков, Н. А. Бокач, В. Ю. Кукушкин</i>	26
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ В МЕТОДАХ ЛАЗЕРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И ЭПР <i>А. А. Болотова</i>	28
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ <i>Т. М. Ботвина, Л. А. Селюнина</i>	30
ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛТРИАЗОЛА С РАЗЛИЧНЫМИ СОМОНОМЕРАМИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ СЕРЕБРА <i>А. Ю. Васильева, А. С. Голубева, Ю. Б. Частоедова, Л. П. Шаулина</i>	32
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВОДЫ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ГРУНТА ОЗЕРА ИЛИМ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ <i>Д. В. Вильянен, Е. В. Шабанова, Л. А. Минеева</i>	34
ОЦЕНКА ПОДЛИННОСТИ И КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ В НЕКОТОРЫХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ МЕТОДОМ ВЭЖХ <i>А. С. Воронов, Г. Н. Королева</i>	36

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ БИОМЕТАЛЛОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ И ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ <i>М. А. Гоголадзе, Н. Б. Жоржколиани, И. А. Бешкенадзе, С. Л. Уротадзе</i>	38
РЕДОКС-АКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С ОСНОВАНИЯМИ МАННИХА <i>Г. И. Горбацевич, Я. В. Фалетров, Н. В. Логинова, Т. В. Ковальчук</i>	40
ПОЛУЧЕНИЕ ШИХТЫ ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА ТРОЙНЫХ ОКСИДОВ СООСЖДЕНИЕМ СУКЦИНАТОВ <i>А. О. Гусар, В. Н. Фомин</i>	42
МЕТАЛЛОПРОМОТИРУЕМОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОКСИГУАНИДИНА С НИТРИЛАМИ И ЦИАНАМИДАМИ <i>М. Я. Демакова, Д. С. Болотин, Н. А. Бокач, В. Ю. Кукушкин</i>	44
ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО ФОСФОРА В ВОДЕ БАЙКАЛА <i>Е. С. Емельянова, В. М. Домышева</i>	46
ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА <i>А. Н. Ефремов, Е. Г. Антошкина, О. В. Ракова</i>	48
ПРЕПАРАТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА(III) С ДИАНТИПИРИЛМЕТАНОМ И ТИОЦИАНАТ-ИОНАМИ <i>Т. А. Жданова, Е. Н. Аликина</i>	50
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МОЛИБДЕНА С 2-ГИДРОКСИ-5- БРОМТИОФЕНОЛОМ И АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ В ВОДНООРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ <i>А. З. Залов, А. Б. Гаджиева</i>	52
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ орто- ФОСФАТА МЕДИ С α -АМИНОКИСЛОТАМИ <i>С. Б. Зейналов, Э. Р. Гусейнов, С. К. Шарифова, Ф. А. Абдуллаева</i>	54
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(I) С β -ДИКЕТОНАТАМИ И ЦИКЛООКТАДИЕНОМ <i>К. И. Караковская, И. Ю. Ильин, Е. С. Викулова, Д. А. Пирязев</i>	56
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ СВИНЦА(II) В СИСТЕМАХ С ДИАНТИПИРИЛАЛКАНАМИ И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ <i>О. Н. Карюхина, Д. С. Кнutow, М. И. Дегтев, Е. Н. Аликина</i>	58
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА КАРБИДА КРЕМНИЯ, ЕГО ХАРАКТЕРИСТИК И СВОЙСТВ <i>Т. С. Квашина, Ю. Л. Крутский</i>	60

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ N-МЕТИЛПОЛИВИНИЛТЕТРАЗОЛА <i>О. В. Клоос, Г. Б. Недвецкая</i>	62
КАТИОНЫ ОКSOВАНАДИЯ(IV) В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ <i>А. Р. Ключкин, Т. В. Попова</i>	64
СИНТЕЗ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ БЕНЗОАТОВ МЕТАЛЛОВ С ГЛИЦИНОМ <i>Р. К. Козинский</i>	66
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ПРОБ ФЛОТОКОНЦЕНТРАТА СУЛЬФИДНОЙ РУДЫ <i>Е. А. Корнюшова, В. С. Толмачева</i>	68
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НИТРИЛОТРИМЕТИЛФОСФОНОВОЙ И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ <i>Е. Ю. Коробейникова, Д. А. Меркулов</i>	70
СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА БАРИЯ <i>Е. Е. Кузнецова</i>	72
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО КАЛЬЦИЯ В СПЛАВАХ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ И ВНУТРИЛАБОРАТОРНЫЙ КОНТРОЛЬ <i>И. И. Кузьмин, С. В. Новиков, Я. И. Симакина, Д. А. Жидков</i>	74
ОБРАЗОВАНИЕ ТИРОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА(IV) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ <i>Д. В. Кузякин, С. Г. Безрядин, В. В. Чевела, В. Ю. Иванова, О. П. Айсувакова, М. В. Петова</i>	76
ЭКСТРАКЦИОННО–ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ(V) С 2,6-ДИТИОЛ-4- <i>трет</i> -БУТИЛФЕНОЛОМ И АМИНОФЕНОЛАМИ <i>К. А. Кулиев</i>	78
ЭКСТРАКЦИОННО – ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА(V) С 2,6-ДИТИОЛ-4- <i>трет</i> -БУТИЛФЕНОЛОМ И АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ <i>К. А. Кулиев</i>	80
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ Sm–(Ca,Sr)–Co–O <i>А. В. Маклакова, А. П. Галайда, Н. Е. Волкова, В. А. Черепанов</i>	82
ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ 8- МЕРКАПТОХИНОЛИНА В ТИТРИМЕТРИИ СУЛЬФИДОБРАЗУЮЩИХ ИОНОВ <i>Т. С. Малюкова, В. К. Чеботарёв, А. Е. Пасека, Р. А. Терентьев, А. Е. Пяткова, А. О. Пятайкина</i>	84

КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ СРЕДСТВ ДЛЯ НОРМАЛЬНОЙ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ И ЛЕЧЕНИЯ ЗАБОЛЕВАНИЙ ЧЕЛОВЕКА <i>А. Д. Непомнящих, К. А. Михайлова, Е. А. Нижельская, А. Ю. Катаева, Г. Н. Королева</i>	86
ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ <i>Т. Д. Никулина, И. Б. Богатова</i>	88
ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ВЫПОЛНЕНИЯ МЕТОДИКИ ДУГОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В РАСТЕНИЯХ <i>Д. В. Подшивалова, И. Е. Васильева</i>	90
АДСОРБЦИЯ КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ КОЖЕВЕННЫМИ ОТХОДАМИ <i>А. В. Сазонова, М. М. Афанасьева</i>	92
АВТОМАТИЗАЦИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ДОБАВКИ С ПОСЛЕДУЮЩИМ РАЗБАВЛЕНИЕМ <i>Р. В. Селезнев, Г. Я. Кантор, И. В. Rogozin</i>	94
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕЛЕНА В РАСТВОРЕ СЕЛЕНИСТОЙ КИСЛОТЫ <i>Ю. А. Солдатова, Г. Б. Недвецкая</i>	96
ДУГОВОЙ ЭМИССИОННЫЙ МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ГУБНОЙ ПОМАДЫ <i>А. Д. Тимофеева, С. С. Савинов, А. И. Дробышев</i>	97
ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВИН В ДУГЕ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА <i>А. Д. Титова, С. С. Савинов, А. И. Дробышев</i>	99
ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФОСФАТА ОЛОВА(+4) <i>Н. А. Урнышева, Е. Ю. Кунц, Л. М. Димова</i>	101
РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СЕРЕБРА С <i>бета</i> -ДИКЕТОНАТАМИ И ДИАМИНАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА <i>И. С. Федосеев, Е. С. Викулова, И. Ю. Ильин, А. И. Смоленцев</i>	103
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ РОЗУВАСТАТИНА КАЛЬЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ФАРМОБОРУДОВАНИЯ МЕТОДАМИ ВЭЖХ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ <i>А. А. Федосенко, Ю. В. Скрипичнев, И. И. Леоненко, Г. В. Мальцев</i>	105

ОЦЕНКА СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА <i>А. А. Фефелова, Л. М. Димова</i>	107
ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНОВ <i>А. А. Филиппова, А. А. Воронина, Д. В. Маркус, И. А. Кузьмин, М. И. Разумов, С. А. Знойко, А. С. Ваиуурин</i>	109
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ДИБОРИДА ХРОМА, ЕГО ХАРАКТЕРИСТИК И СВОЙСТВ <i>В. И. Чушенков, Ю. Л. Крутский</i>	111
ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ВИНИЛТРИАЗОЛА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ СЕРЕБРА <i>Н. С. Шатохина, Л. П. Шаулина</i>	113
EVALUATION OF PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTIC OF WATER AND SEDIMENT FROM SELENGE RIVER BASIN AND LAKE BAIKAL <i>B. Batdulam, O. Bolormaa</i>	115
SYNTHESIS OF METALS OXIDES NANOPARTICLES – ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE NANOCOMPOSITES <i>М. М. Lylina, А. М. Nemeryuk</i>	117
STUDY ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ELECTROLYZED REDUCED WATER <i>J. Ragchaа, B. Batdulam, O. Bolormaa</i>	119
DETERMINATION OF THE GROUPS AND CLASSES OF PELOIDS FROM SOME LAKE IN THE WESTERN REGION OF MONGOLIA <i>D. Tsogtgerel, Z. Badnainyambuu, B. Tserenkhand</i>	120
COMPOSITION OF IRON ORES FROM MONGOLIAN WESTERN REGION AND ITS APPLICABILITY FOR CEMENT PRODUCTION <i>D. Tsogtgerel, G. Javzan, B. Tserenkhand, R. Sanjaasuren</i>	122
A COMPATATIVE STUDY OF THE ABSORPTION OF PELOIDS FROM SOME LAKE IN THE WESTERN REGION OF MONGOLIA <i>A. Undarmaa, N. Undarmaa, Z. Badnainyambuu, D. Tsogtgerel, B. Tserenkhand</i>	124
СЕКЦИЯ «Органическая химия»	
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ И НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ ГАЛОГЕНФТОРПИРИДИНОВ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИМИ АМИНАМИ <i>А. С. Абель, А. Д. Аверин, И. П. Белецкая</i>	127

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛОГЕНЦИКЛИЗАЦИИ N-АЛКЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНАЗОЛИН-4(3H)-ОНА <i>Е. И. Бахтеева, Д. Г. Ким</i>	129
ОБЩИЙ ПОДХОД К СПИРОИНДО-3,1'-НАФТАЛИН ТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИМ СИСТЕМАМ: СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНАЯ ПСЕВДО-ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ ИЗАТИНОВ, ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ И ДВУХ МОЛЕКУЛ МАЛОНОНИТРИЛА <i>С. И. Бобровский, А. Н. Верещагин, Р. Ф. Насыбуллин, М. Н. Элинсон</i>	130
НЕСТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ АЗОМЕТИН-ИЛИДЫ: НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ПРИРОДНЫХ 2-АМИНО-1-АРИЛЭТАНОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ <i>Е. М. Бувев, В. С. Мошкин, В. Я. Сосновских</i>	132
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ <i>Р. Н. Будагова, Х. М. Абиева, И. С. Лютвализаде, Г. К. Садыгова, Р. Д. Азимзаде</i>	134
СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ БЕРБЕРИНА <i>О. Н. Буров, Н. С. Федик</i>	136
СИНТЕЗ 5-АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ 3,4-ДИГИДРООКСАДИАЗОЛОВ <i>Е. С. Бутуханова, А. С. Смирнов, Н. А. Бокач, В. Ю. Кукушкин</i>	138
СИНТЕЗ АРИЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА <i>А. Н. Валяева, Р. С. Бегунов, Т. В. Шебунина</i>	140
СИНТЕЗ ТЕТРАЗОЛОЦИКЛАНОПИРИМИДИНОВ В УСЛОВИЯХ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ АКТИВАЦИИ <i>Н. О. Василькова, М. А. Ивонин</i>	142
СИНТЕЗ N-МЕТИЛ-N-[(8-ДИМЕТИЛАМИНО)НАФТ-1-ИЛ]АЛАНИНА <i>М. П. Власенко</i>	144
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ АЦЕТАЛЬСОДЕРЖАЩИХ α -ХЛОРОКСИРАНОВ И α -ХЛОРКЕТОНОВ С МОНОНУКЛЕОФИЛАМИ <i>М. Р. Гарифуллин, М. Ф. Писцов, Ф. И. Гусейнов, А. Д. Насертдинова, О. М. Лаврова</i>	146
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КОММЕРЧЕСКОГО КСАНТАНА <i>А. С. Гашевская, Е. В. Дорожко, Е. И. Короткова</i>	148
СИНТЕЗ ХИРАЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ И МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ Pd(0)- КАТАЛИЗИРУЕМОГО АМИНИРОВАНИЯ <i>О. К. Григорова, А. Д. Аверин, И. П. Белецкая</i>	150

РЕАКЦИИ АЗОСОЧЕТАНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РЯДУ БЕНЗОПИРРОЛОИМИДАЗОЛОНОВ <i>Д. В. Григорьева, В. С. Гринёв, А. Ю. Егорова</i>	152
ТОЗИЛАТ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА <i>И. В. Горбенко, А. С. Ганин</i>	154
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ДИИМИНОВЫХ АНИОН- РАДИКАЛОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ БРУКХАРТА, МЕТОДОМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ <i>Н. С. Гуринович, С. К. Петровский</i>	155
ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРОВ ФЕРРОЦЕНОЛА КАТАЛИЗОМ N- ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБЕНАМИ <i>М. С. Денисов</i>	157
5-ДИНИТРОХЛОРЕТИЛ-1,3-ДИФЕНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ В РЕАКЦИИ С ДИАЗОМЕТАНОМ И ДИАЗОЭТАНОМ <i>В. В. Елина, Н. А. Щурова, А. Г. Тырков</i>	159
АНАЛИЗ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ <i>Н. М. Еремеева, Е. С. Свешишникова, Л. Г. Панова</i>	161
СИНТЕЗ МЕДНОГО КОМПЛЕКСА N-(2- ПИРИДИЛМЕТИЛ)ИМИНОДИТАУРИНА <i>Е. О. Землякова, П. А. Слепухин, А. В. Пестов</i>	163
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ И КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ БЕЛКА В СОСТАВЕ УГЛЕВОД-БЕЛКОВОГО КОМПЛЕКСА КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ <i>Е. Е. Золотарева, Н. Н. Трофимова, В. А. Бабкин</i>	165
КОНСТРУИРОВАНИЕ БЕНЗОБИСИМИДАЗОЛЬНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ АЛЬДЕГИДОВ С 1,2,4,5- ТЕТРААМИНОБЕНЗОЛОМ <i>А. В. Иванов, В. С. Щербакова, О. Ю. Дорофеев, Л. Н. Собенина, Б. А. Трофимов</i>	167
СИНТЕЗ АЛКИЛ 2-(1,5,3-ДИТИАЗЕПАН-3-ИЛ)-АЛКАНОАТОВ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ АМИНОКИСЛОТ <i>Р. А. Исмаилов, Е. Б. Рахимова, А. Г. Ибрагимов, У. М. Джемилев</i>	169
РАЗРАБОТКА ОДНОРЕАКТОРНЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА, СОДЕРЖАЩИХ СЕРУ, СЕЛЕН И ТЕЛЛУР <i>Р. С. Ишигеев, Д. А. Малинович, В. А. Потапов, С. В. Амосова</i>	171

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕАКТИВОВ РЕФОРМАТСКОГО С АНГИДРИДАМИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ <i>П. М. Кашкин, Е. А. Никифорова, Н. Ф. Кириллов</i>	173
ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ АЛКИЛЬНОГО РАДИКАЛА В РЕАКТИВЕ ГРИНЬЯРА ПРИ ВВЕДЕНИИ В МОЛЕКУЛУ 4',4''(5'')- ДИНИТРОДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 <i>Л. К. Козинская</i>	175
СИНТЕЗ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПИРАЗОЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ <i>А. И. Колганова, М. А. Фурман, А. В. Зиминов, С. М. Рами</i>	177
СИНТЕЗ 4-АЦЕТОНИЛ-3-НИТРО-2- ТРИГАЛОГЕНМЕТИЛ)ХРОМАНОВ <i>И. В. Котович, В. Ю. Кортаев, А. Ю. Барков, В. Я. Сосновских</i>	179
НЕКОВАЛЕНТНЫЕ НАНОГЛИКОНЫЮГАТЫ ФЛАВОНОИДОВ И НАНОКОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ <i>С. В. Кузнецов, Н. Н. Погодаева, А. В. Бартуль, Б. Г. Сухов, Б. А. Трофимов</i>	181
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАКАРБАМАТОВ ОЛОВА С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ <i>А. С. Левашов, Д. С. Бурый, В. В. Конишин</i>	183
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ И СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ БИОДЕСТРУКЦИИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ <i>К. А. Леонов</i>	184
СИНТЕЗ 6-МЕТИЛ-2-ОКСО-3-ЦИАНО-1,2-ДИГИДРОПИРИДИН-4- КАРБОКСАМИДА <i>К. В. Липин, С. В. Федосеев</i>	186
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3 <i>H</i> -ФУРАН-2-ОНОВ С СОЛЯМИ ГЕТАРИЛДИАЗОНИЯ <i>Е. А. Максимов, О. А. Майорова, В. В. Чадина, А. Ю. Егорова</i>	188
СИНТЕЗ 3- <i>трет</i> -БУТИЛ-9-МЕТИЛПИРИМИДО [4',5':3,4] ПИРАЗОЛО[5,1-с][1,2,4]ТРИАЗИН-4(6 <i>H</i>),11(10 <i>H</i>)-ДИОНА <i>Л. М. Миронович, А. Ю. Подольникова, К. Е. Валуева, А. В. Градинар</i>	190
ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ПОЛИНОРБОРНЕНА И ПОЛИ(ТРИМЕТИЛСИЛИЛНОРБОРНЕНА) <i>А. А. Моронцев, В. А. Тихомиров, М. П. Филатова, М. Л. Грингольц</i>	192
ТЕРМИЧЕСКОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ В РЯДУ <i>N</i> -АЛЛИЛ- <i>N</i> -(2- ФУРИЛМЕТИЛ)АРИЛСУЛЬФАМИДОВ <i>М. А. Надирова, В. П. Зайцев</i>	194

НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЙ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 3,3-ДИМЕТИЛ-2,3,4,9-ТЕТРАГИДРО-1 <i>H</i> -КСАНТЕН-1- ОНОВ <i>Р. Ф. Насыбуллин, О. О. Соколова, М. Н. Элинсон</i>	196
СИНТЕЗ ХЕЛАТНОГО S,S-ХЛОРОКОМПЛЕКСА Cu(I) С БИС[(3,5- ДИМЕТИЛИЗОКСАЗОЛ-4-ИЛ)МЕТИЛСУЛЬФАНИЛ] ЭТАНОМ И ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ <i>Г. М. Нуртдинова, Н. С. Ахмадиев, В. Р. Ахметова</i>	198
ФОТОХРОМНЫЕ СПИРОПИРАНЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ 2-МЕТИЛ-4,6-ДИФОРМИЛРЕЗОРЦИНА <i>И. В. Ожогин, Е. Л. Муханов, М. Б. Лукьянова, О. А. Комиссарова, Б. С. Лукьянов, Ю. А. Щекина, В. И. Малай, О. И. Дмитриева</i>	200
РЕАКЦИИ 3 <i>H</i> -ФУРАН-2-ОНОВ С ТРИЭТИЛФОРМИАТОМ И ГУАНИДИНОМ <i>А. К. Осипов, А. Ю. Егорова</i>	202
Cu(I)-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ АРИЛИРОВАНИЕ ДИАМИНОВ И ПОЛИАМИНОВ <i>С. П. Панченко, М. В. Анохин, А. Д. Аверин, И. П. Белецкая</i>	204
МУЛЬТИКОМПОНЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ САЛИЦИЛОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ, МАЛОНОНИТРИЛА И 4-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛ-2 <i>H</i> - ПИРАН-2-ОНА: БЫСТРЫЙ И ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ 2-АМИНО-4 <i>H</i> - ХРОМЕНОВ <i>Ф. В. Рыжков, С. И. Бобровский, М. Н. Элинсон</i>	206
СИНТЕЗ ТРИФТОРМЕТИЛИРОВАННЫХ 1,2- И 1,4-ДИАЗИНОВ НА ОСНОВЕ 2-ТРИФТОРАЦЕТИЛХРОМОНОВ <i>А. В. Сафрыгин, Р. А. Иргашев, В. Я. Сосновских</i>	208
ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРИЦИКЛИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОДУКТА РЕАКЦИИ (N,N-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛ)БЕНЗОФУЛЬВЕНА С 5,7-ДИНИТРО-4-ХЛОРБЕНЗОФУРАЗАНОМ <i>Ю. П. Семенов, П. Г. Морозов, М. Е. Клецкий, О. Н. Буров</i>	210
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ 7- <i>R</i> -ПИРИДО[1,2- A]БЕНЗИМИДАЗОЛОВ <i>А. А. Соколов, А. А. Башкирова, А. А. Сажина, Р. С. Бегунов</i>	212
СИНТЕЗ НОВЫХ ХАЛКОНОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ ФРАГМЕНТОМ <i>Н. Н. Степкина, А. В. Великородов</i>	213
СИНТЕЗ 3((5-АРИЛ-2-ОКСОФУРАН-3(2 <i>H</i>)-ИЛИДЕН)МЕТИЛ)-4 <i>H</i> - ХРОМЕН-4-ОНОВ, РЕАКЦИИ С ГИДРАЗИНОМ И БЕНЗИЛАМИНОМ <i>Е. Г. Стулова, А. А. Веревошкин, А. Ю. Егорова</i>	215

АЦЕТИЛЕНФОСФОНАТЫ В СИНТЕЗЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ <i>К. С. Титов, М. Н. Кривчун, Н. И. Свиницкая</i>	217
N-АЛКИЛИРОВАНИЕ N-(2,2,2- ТРИХЛОРЭТИЛ)БЕНЗОЛСУЛЬФОНАМИДА <i>К. П. Федотова, И. В. Никитин, Г. Н. Чернышева</i>	219
НОВАЯ РЕГИОСЕЛЕКТИВНАЯ РЕАКЦИЯ 2-БРОММЕТИЛ-1,3- ТИАСЕЛЕНОЛА С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ <i>А. С. Филиппов, М. В. Пензик, С. В. Амосова, В. А. Потапов</i>	221
СИНТЕЗ МЕДНОГО КОМПЛЕКСА 6-(1-ИМИДАЗОЛИЛ)-4- ТИОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ <i>А. И. Чемезов, П. А. Слепухин, А. В. Пестов</i>	223
Pd(0)-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ АМИНИРОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ МАКРОПОЛИЦИКЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФЛУОРОФОРНЫЕ ГРУППЫ <i>Н. М. Черниченко, А. Д. Аверин, И. П. Белецкая</i>	225
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ПОЛИМЕТАЛЛХЕЛАТСИЛОКСАНОВ <i>Н. П. Шапкин, Е. И. Карпова, М. В. Тутов, С. В. Гардионон, В. И. Шапкина</i>	227
КРИПТАНДЫ НА ОСНОВЕ ТРИАЗАЦИКЛОАЛКАНОВ – ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОБЫ И ХЕМОСЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ <i>В. Н. Шевчук, Н. М. Черниченко, А. Д. Аверин, И. П. Белецкая</i>	229
ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ХРОМЕНОВ С КАРБАМАТНОЙ ГРУППОЙ И ИХ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ <i>Е. А. Шустова, А. В. Великородов</i>	231
СИНТЕЗ ОКСАДИАМИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЗАКРАУН- ЭФИРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Cu(I)-КАТАЛИЗИРУЕМОГО АМИНИРОВАНИЯ <i>А. А. Якушев, М. В. Анохин, А. Д. Аверин, И. П. Белецкая</i>	233
REACTIONS OF 1-(TRIFLUOROMETHYL)-2,3-DIBROMO-ALLYL ALCOHOLS WITH ARENES <i>A. N. Kazakova</i>	235
REACTIONS OF DIMETHYL 2-CHLORO-ETHYNYLPHOSPHONATE WITH TETRAZOL-5-ONES <i>N. I. Svintsitskaya, A. V. Dogadina, R. E. Trifonov</i>	236

СЕКЦИЯ «Физическая химия»

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА С БИДЕНТАНТНЫМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ <i>И. А. Бабенко, А. И. Вильмс</i>	239
ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ НА ХРОМ-ПИРРОЛЬНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ <i>И. А. Бабенко, А. И. Вильмс</i>	240
СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭФИРПОЛИОЛА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ БИПОЛЯРНЫХ МЕМБРАН <i>А. В. Беспалов, С. В. Утин, Д. А. Бондарев, В. И. Заболоцкий, В. Д. Стрелков</i>	241
КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ NaOH И КОН В DMSO И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С МОЛЕКУЛОЙ ВОДЫ <i>А. С. Бобков, Н. Н. Литвинцев</i>	243
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПУРИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛО-УГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА <i>Д. А. Вишенкова, Е. И. Короткова</i>	245
СТРОЕНИЕ 5-ФЕНИЛ-3-(3-МЕТОКСИ-4-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН)-3Н-ФУРАН-2-ОНА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ <i>О. А. Гасанова, В. В. Чадина, В. Н. Целуйкин, О. Г. Неверная, Г. В. Целуйкина, В. Р. Савицкий</i>	247
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $Me_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ (Ln= Pr, Nd, Sm; Me= Sr, Ba) <i>К. М. Дерябина, Л. В. Зубаткина, Н. Е. Волкова, Л. Я. Гаврилова</i>	249
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В 5 И 6 ПОЛОЖЕНИЯХ НА ОТНОСИТЕЛЬНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ АНИОНОВ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ <i>М. Г. Ильина, Э. М. Хамитов</i>	251
ПОЛУЧЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИОБАТОВ ВИСМУТА ЗАМЕЩЕННЫХ ЛАНТАНОМ <i>А. Д. Казанцева, Ю. В. Емельянова, Е. С. Буянова</i>	253
КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АДСОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ	

<i>А. В. Косарев, Н. А. Стебенькова, А. М. Стебеньков</i>	255
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ MeMoO ₄ -xMoO ₃ (Me = Ca, Sr)	
<i>Е. А. Котенёва, Н. Н. Пестерева</i>	257
ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛЕ ФТОРГЕКСАНА	
<i>А. В. Котомкин, Н. П. Русакова, В. В. Туровцев, Ю. Д. Орлов</i>	259
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ VIFeVOX	
<i>А. А. Крылов, Ю. В. Емельянова, Е. С. Буянова</i>	261
КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА ДИГЕРМАНИДЕ ЖЕЛЕЗА	
<i>М. М. Кузьминых, А. И. Костров, В. В. Пантелеева, А. Б. Шейн</i>	263
ОБРАЗОВАНИЕ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ В РЕАКЦИИ СОЧЕТАНИЯ АЛКЕНОВ С АНГИДРИДОМ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ	
<i>Н. А. Лагода, Е. В. Ларина, А. А. Курохтина, А. Ф. Шмидт</i>	265
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ДОФАЗОВОГО ОСАЖДЕНИЯ	
<i>Д. А. Легкая, Н. Д. Соловьева</i>	267
КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИИ МОЛЕКУЛ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА И ВОДЫ ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ	
<i>Н. Н. Литвинцев, А. С. Бобков</i>	269
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БЕНЗТИАЗОЛИЛФОРМАЗАНОВ	
<i>П. А. Маслаков, И. Г. Первова</i>	271
ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА	
<i>В. В. Рудик, А. В. Брюзгина, А. С. Урусова, В. А. Черепанов</i>	273
ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И СВЯЗАННЫЕ С НЕЙ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА YBaCo ₂ O _{6-δ}	
<i>А. Л. Седнев, Д. С. Цветков</i>	275
ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, СМЕСЕЙ И СУСПЕНЗИЙ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	
<i>В. Е. Ситникова, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов</i>	277
ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ о-, м-, п-НИТРОХЛОРБЕНЗОЛОВ В ПРИСУТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ Pd-P КАТАЛИЗАТОРОВ	
<i>Н. И. Скрипов, И. А. Мардоленова, Т. П. Стеренчук</i>	279

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАЕЙНИТА <i>А. С. Степарук, Д. С. Цветков, А. Ю. Зуев</i>	281
ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ $\text{V}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, ЗАМЕЩЕННОГО ЭЛЕМЕНТАМИ IIA ГРУППЫ <i>А. А. Тимофеева, Е. С. Буянова, З. А. Михайловская</i>	283
ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ НОВЫХ КИСЛОРОД-АККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНОГО ОКСИДА $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ <i>Н. С. Цветкова, А. Ю. Зуев, Д. С. Цветков</i>	285
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ CoSi В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ <i>А. Ш. Шамсутдинов, А. Б. Шеин</i>	287
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ СОЧЕТАНИЯ АРИЛАЦЕТИЛЕНОВ С АРИЛГАЛОГЕНИНАДАМИ В ПРИСУТВИИ «COPPER-FREE» КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ <i>Е. В. Ярош, Е. В. Ларина, А. А. Курохтина, А. Ф. Шмидт</i>	289
COMPARISON OF ENZYMATIC AND NONENZYMATIC SENSORS FOR CHOLESTEROL DETECTION <i>К. V. Derina, I. V. Chulkova, E. V. Dorozhko, E. K. Taishibekova, E. I. Korotkova</i>	291
ELECTROCHEMICAL STUDY OF PYRITE AND CHALCOPYRITE ELECTRODES IN SODIUM SULFIDE SOLUTION <i>B. Maralmaa, D. Erdenechimeg</i>	293
THIOUREA LEACHING OF A GOLD ORE USING STATISTICAL DESIGN <i>B. Oyun, D. Erdenechimeg</i>	295
HAS MORPHOLOGY OF CuO AND Cu_2O NANOPARTICLES REALLY IMPACT ON C—S CROSS-COUPILING REACTIONS? <i>Y. S. Panova, A. S. Kashin, M. G. Vorobiev, V. P. Ananikov</i>	297
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	299

ХИМИКИ ВОЕННЫХ ЛЕТ

Война! Она вошла в жизнь каждого человека 22 июня 1941 года большой тревогой и болью.

Школьники-выпускники 1941 года... Они стали студентами, связали свою жизнь с химическим факультетом Иркутского государственного университета, но навсегда остались «студентами войны». Это были совершенно особые люди, и память о них на факультете особая, светлая, почти святая.

Именно в 1941 году были зачислены на 1-й курс химического факультета ИГУ абсолютно знаковые для факультета фигуры: Алексей Дмитриевич Баранский, Анна Петровна Лапан, Вера Александровна Гордеева, Антонина Васильевна Самарина, Лидия Ивановна Павлова, Валентина Александровна Беляева, Софья Евстратьевна Никулина и др. Как-то особенно они дружили, как-то по-особому опекал их всех Алексей Дмитриевич. Может быть, ещё и потому, что каждый год 9 мая собирались они на заветных скамейках в старом Тихвинском сквере имени нового С. М. Кирова и вспоминали, обязательно вспоминали тот далёкий уже май 45-го.

Студенты военных лет – это не только обучение любимой химии по, увы, сокращенным программам, но и помощь фронту: сбор денежных средств, посылок, дежурство в госпиталях, работа с ранеными, донорство, обучение на курсах медсестер, военные занятия в кружках по подготовке пулеметчиков, минометчиков, гранатометчиков. А ещё – организация подшефного госпиталя, работа в колхозах, на лесопилке, разгрузка угля, а в летний период – путина на Байкале (Алексей Дмитриевич Баранский часто вспоминал, какими профессиональными рыбаками они были в то время). Для промышленных предприятий студенты собирали металлолом, вносили деньги в фонд помощи освобожденным территориям. А в госпитале сотрудники университета часто компенсировали свою медицинскую некомпетентность энтузиазмом и жизнерадостностью молодости, добром и человеческим участием – раненые искренне благодарили своих «санитарочек» за заботу и участие, особенно в этом смысле «доставалось» молодому химику Кате (Екатерине Никандровне) Распутиной.

Большую роль в организации этой нелёгкой работы играла всем управлявшая в то время партийная организация университета, секретарем которой был химик Николай Александрович Вла-

сов, ставший после войны одним из серьезнейших аналитиков Восточной Сибири и заведующим кафедрой аналитической химии ИГУ.

Война ставила перед учеными нетривиальные задачи. Валентина Александровна Ларина, в те годы доцент кафедры органической химии, по сути, выполняла военный заказ: занималась получением промышленного искусственного жидкого топлива. Да и студенты принимали активное участие в научных разработках. Другим важным для страны делом – исследованием смол полукоксования и надсмольных вод – занималась Анастасия Васильевна Калабина, которая в военные годы защитила кандидатскую диссертацию. После войны две эти замечательные женщины, гордость и слава иркутского химфака, станут докторами химических наук и известными в стране учеными-органиками.

Студенты-химики были и непосредственными участниками военных действий. Некоторые преподаватели и студенты химического факультета не вернулись с фронта. К сожалению, мы знаем о них намного меньше, но их имена навечно оставлены нам на стеле университета: С. В. Щепетунин, П. Л. Колесов, В. М. Железнов, В. В. Суслов...

Один из участников великой войны, сотрудник кафедры органической химии Г. К. Петрик, писал: «Я пробыл почти три года на фронте, был под огнем, воевал...., но я не совершил ничего особенного, из ряда вон выходящего, чтобы называть себя героем. Вообще русский народ – герой. В том смысле и я герой. Слово «русский» отныне будет звучать во всем мире. И особенно – «сибиряк», я горжусь тем, что я сибиряк. Произношу это слово с большой гордостью за моих земляков. Суровая, хмурая, дремучая, таежная, прямая и честная Сибирь-матушка показала на этой войне, на что способны ее сыны».

С 1942 по 1946 г. в войсках Забайкальского фронта служил доцент кафедры физической химии Георгий Иосифович Нагорный, будущий заведующий кафедрой физической химии, декан химического факультета и проректор ИГУ. Помощником начальника химической службы в это время был доцент кафедры неорганической химии Адам Петрович Янко, а в химических частях служил другой доцент этой кафедры Борис Васильевич Прокопьев. Преподаватели-химики тоже были вынуждены оставить свои профессиональные занятия и служить Родине там, где они были нужнее.

Со второго курса химического факультета ушел на фронт бра-
вый студент Михаил Захвалинский. Михаил Николаевич служил
на северо-западном фронте, был серьезно ранен под Старой Рус-
сой, а затем демобилизован и – вернулся в университет. Успешно
окончив университет, М. Н. Захвалинский стал очень уважаемым,
да чего там – горячо любимым студентами преподавателем, потом
– заведующим кафедрой, защитил диссертацию. В памяти всех,
кто знал Михаила Николаевича, навсегда остался это светлый, до-
брый, часто абсолютно бескомпромиссный и очень честный чело-
век с огромной эрудицией, настоящий специалист в своей люби-
мой физической химии и – мудрейший учитель.

Бывшие студенты военных лет... Они стали прекрасными пе-
дагогами, выдающимися лекторами, учеными, они выучили, вос-
питали и подготовили огромную мирную армию химиков. Алексей
Дмитриевич Баранский, Анна Петровна Лапан – кого оставляли
равнодушными их лекции по органической химии! Кого не пора-
жал энтузиазм Софьи Евстратьевны Никулиной, которая стала
первым деканом подготовительного факультета для иностранных
учащихся в г. Иркутске.

Активисты – комсомольцы военных лет, они пронесли свой
задор, ответственность, военную закалку и умение работать с
людьми через годы: обязанности декана химфака в разные годы
выполняли А. П. Лапан, Н. А. Финкельштейн и, неоднократно,
А. Д. Баранский, который успел поработать ещё и секретарём пар-
тийных организаций, и заведующим кафедрой.

Мы склоняем головы в знак памяти и великой благодарности
нашим любимым химикам военных лет, которых, к сожалению, в
большинстве своём мы уже потеряли...

СЕКЦИЯ
**«НЕОРГАНИЧЕСКАЯ
И АНАЛИТИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ»**

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО СОПОЛИМЕРА ПО ОТНОШЕНИЮ К ГЕКСАХЛОРИДНОМУ КОМПЛЕКСУ ПЛАТИНЫ

А. И. Андреева, Л. П. Шаулина

*Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1
e-mail: ale31275997@yandex.ru*

Проблема выделения и концентрирования элементов является актуальной для химии платиновых металлов. Один из способов решения данной проблемы – использование комплексообразующих полимерных сорбентов. Среди них практический интерес представляют сополимеры на основе 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ), проявляющие сорбционную активность за счет донорных свойств атома азота. Протонирование атома азота позволяет считать полимеры анионообменниками. С другой стороны, донорные свойства атома азота показывают возможность координационного взаимодействия гетерокольца как лиганда.

Исследованы сорбционные свойства сополимера ВТ с акрилонитрилом (АН) и метилен-бис-акриламидом (МБАА) в соотношении ВТ:АН:МБАА=50:49:1 по отношению к гексахлоридному комплексу платины. Установлено, что в растворах серной кислоты с концентрацией от 0,1 до 5М извлечение хлорокомплекса платины не изменяется, а при больших концентрациях идет его резкое снижение. В растворе соляной кислоты наблюдается плавное уменьшение извлечения в интервале от 1 до 6М. В растворах азотной кислоты извлечение ниже, чем в соляной и серной. Уменьшение сорбционной активности полимера с увеличением кислотности раствора связано с наличием конкурирующего влияния анионов кислоты при ионообменном взаимодействии. Исследование сорбционных свойств сополимера проводили в дальнейшем из 1М растворов кислот.

Извлечение комплекса платины характеризуется высокой скоростью, равновесие устанавливается в течение 10 мин, время полусорбции $\tau_{1/2}$ – 5 мин.

Для оценки эффективности сорбента исследовано равновесное распределение гексахлоридного комплекса платины в зависимости от его концентрации в 1М растворах кислот. Сорбционная емкость, рассчитанная по кривым равновесного распределения, составляет 240, 425 и 300 мг/г в растворах азотной, серной и соляной кислот, а коэффициент распределения изменяется от $0,2 \cdot 10^4$ до $2,4 \cdot 10^4$, соответственно. Для оценки влияния ионной силы раствора изучено извлечение платины в растворах соляной и серной кислот в присутствии хлорида и сульфата натрия в соотношении 1:60 и 1:140: присутствие солей подавляет извлечение комплекса платины. Сорбция платины в присутствии металлов из 1М раствора соляной кислоты составляет 77 % ($C_{\text{р1}} = 1,0$ мг/20мл); не извлекается Fe^{3+} , а Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} извлекаются на 33 %. Из фазы сорбента микроколичества платины элюируются 3%-ным солянокислым раствором тиомочевины при комнатной температуре.

СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА

К. В. Аришина, З. А. Михайловская

*Уральский Федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
E-mail: arishina.ksenya@mail.ru*

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

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

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

ячейки, соответствующие протеканию процессов при определённой температуре. Рассчитанные из импедансных измерений величины общей электропроводности представлены в виде графиков температурной зависимости проводимости (рис.), показано существенное увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением.

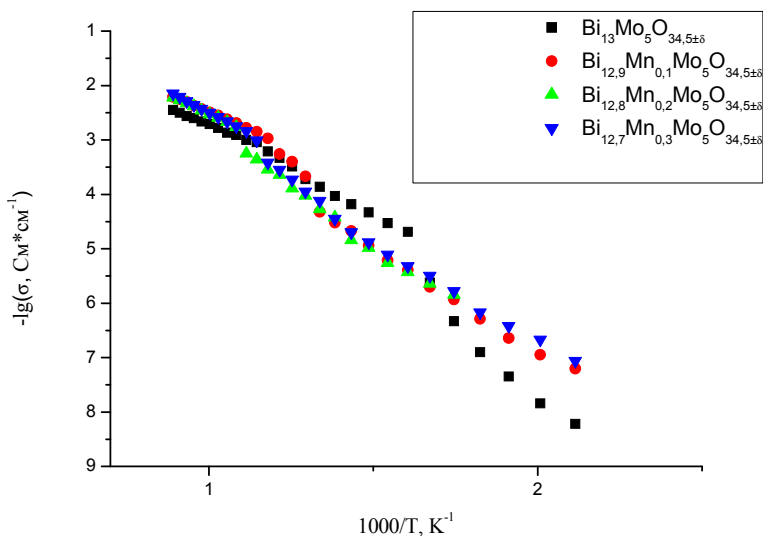


Рис. Температурные зависимости электропроводности для чистого и допированных молибдатов висмута

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

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ ПАЛЛАДИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИМ СОПОЛИМЕРОМ

Т. А. Бабенко, Л. П. Шаулина

*Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1
e-mail: krom_07@mail.ru*

Низкие и ультранизкие концентрации палладия требуют новых, более современных и высокоэффективных способов их выделения и определения. Решение проблемы – предварительное выделение и концентрирование палладия с использованием комплексообразующих сорбентов, функциональные группы которых содержат донорные атомы азота, способные образовывать прочные связи с ионами металла.

Исследование кинетики позволяет получить информацию о количественных характеристиках процесса – лимитирующей стадии, скорости достижения равновесия, коэффициенте диффузии, энергии активации.

Целью работы явилось исследование кинетики сорбции ацидокомплекса палладия из солянокислых растворов сополимером 1-винил-1,2,4-триазола с акрилонитрилом и метилен-бисакриламидом в соотношении ВТ-АН-МБАА = 50:49,9:0,1 и содержанием азота 35,14 %.

Изучено влияние концентрации соляной кислоты в интервале 1–7М на извлечение тетрахлоридного комплекса палладия, исследован состав образующихся твердофазных соединений методами ИК, КР-спектроскопии и элементного анализа. Высказано предположение о механизме сорбции. Определены сорбционные характеристики сополимера.

Установлено, что диаметр зерен сорбента (0,4 и 1,2 мм) и скорость перемешивания раствора влияют на кинетику процесса, что однозначно указывает на ее диффузный тип. При изменении скорости перемешивания время полусорбции снижается от 10 до 5 мин.

Эксперимент по методу прерывания контакта фаз показал резкое увеличение скорости сорбции для зерна 1,2 мм, что свидетель-

ствуется о внутренней диффузии. Для зерна 0,4 мм скорость сорбции до прерывания и после оказывается практически неизменной.

На основе экспериментальных данных построены кинетические зависимости $F=f(t)$, $Vt=f(t)$, $-\ln(1-F)=f(t)$ для различных концентраций палладия в растворе. Изменение характера кривых сорбционного процесса говорит о смешанно-диффузионном процессе сорбции хлорокомплексов палладия из солянокислых растворов с доминированием внутридиффузионного механизма при малых концентрациях металла.

Изучено влияние температуры на кинетику процесса. Из экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты диффузии по методу Бойда, значения кажущейся энергии активации из уравнения Аррениуса.

Значения полученных коэффициентов диффузии и энергии активации сопоставлены с литературными данными и свидетельствуют о диффузии с преобладанием гелевой кинетики.

ТРИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АМИДОКСИМОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К СОЧЕТАНИЮ С КООРДИНИРОВАННЫМИ НИТРИЛАМИ

Д. С. Болотин, М. Я. Демакова, А. С. Новиков, Н. А. Бокач,
В. Ю. Кукушкин

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Рос-
сийская Федерация, 198504, г. Санкт-Петербург,
Петергоф, Университетский просп., 26
e-mail: dmiriy.s.bolotin@gmail.com*

В рамках нашего исследования реакционной способности амидоксимов по отношению к нуклеофильному сочетанию с координированными нитрилами, приводящему к новым иминокомплексам платины и цинка, были обнаружены дополнительные типы реакционной способности амидоксимов. Установлено, что, несмотря на то, что амидоксимы в большинстве реакций выступают как HO-нуклеофилы, в ряде случаев они могут представлять себя в роли HN-нуклеофилов [1; 2] и N-электрофилов [2].

Ароматические амидоксимы $p\text{-R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NOH}$ ($\text{R}' = \text{Me}, \text{H}, \text{Br}, \text{CF}_3, \text{CN}, \text{NO}_2$) реагируют с нитрильными комплексами платины(II) транс-[PtCl₂(NCR)₂] ($\text{R} = \text{NC}_5\text{H}_{10}, \text{NMe}_2, \text{Ph}, o\text{-ClC}_6\text{H}_4, p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$); последующее добавление 1 экв. CF₃SO₃Ag (для $\text{R} = \text{Ar}$) к реакционной смеси приводит к *in situ* образованию хелатных продуктов А (схема).

Под действием основания комплексы А претерпевают превращение в соединения В в результате атаки амидной группы амидоксима по координированному нитрилу. Комплексы В, содержащие ароматические заместители R, являются стабильными веществами, в то время как цианамидные производные В ($\text{R} = \text{NR}'_2$) подвергаются спонтанной перегруппировке в амидразоновые комплексы С.

Совокупность полученных экспериментальных и теоретических данных свидетельствует о том, что образование комплексов В протекает за счёт атаки монодепротонированной амидатной группы HN– по нитрильному лиганду (стадия b). Было обнаружено,

что стадия *b* промотируется акцепторными заместителями R' в амидоксиме.

В работе обсуждается механизм перегруппировки цианамидных производных В в амидразоновые комплексы С. Предложенный механизм предполагает гетеролитический разрыв связи O–N с последующим электрофильным замещением при NR''₂ группе.

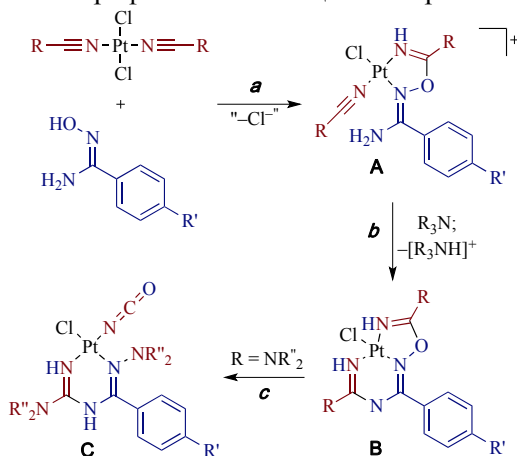


Схема. Синтетические превращения продуктов сочетания амидоксимов с нитрильными комплексами платины(II)

Все новые соединения были охарактеризованы с помощью таких методов анализа, как ЭСИ-МС высокого разрешения, ИК, ЯМР ¹H и элементный анализ. Ряд комплексов дополнительно охарактеризован с помощью РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 14-13-00060) в ресурсных центрах «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования» Санкт-Петербургского государственного университета.

Литература

1. Bolotin D.S., Demakova M.Ya., Novikov A.S., Avdontceva M.S., Kuznetsov M.L., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu. // Inorg. Chem. 2015, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00253.
2. Bolotin D.S., Bokach N.A., Kritchenkov A.S., Haukka M., Kukushkin V.Yu. // Inorg. Chem. 2013, 52, 6378–6389.

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ В МЕТОДАХ ЛАЗЕРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И ЭПР

А. А. Болотова

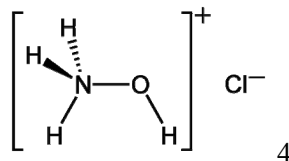
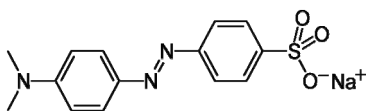
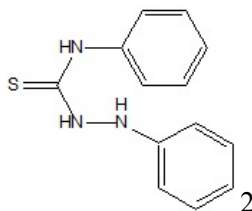
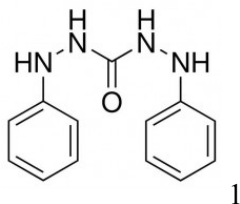
*ООО «ЭНЕРГОМАШТЕХНИКА»,
Российская Федерация, 129010, г. Москва, пер. Протопоповский, 25А
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: bolotova.anastasya@gmail.com*

Органические реагенты (ОР) постоянно находятся в сфере внимания исследователей. Это объясняется большим ассортиментом стандартных ОР. Их отличительной особенностью является высокая комплексообразующая способность по отношению ко многим ионам металлов. ОР, обладающие свойством резко изменять цветность при комплексообразовании, используются в спектрофотометрических методах анализа.

В настоящее время благодаря широкому внедрению физических методов анализа, а именно лазерной масс-спектрометрии (ЛМС) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [1], стало возможным более широкое применение бесцветных реагентов и их комплексов. Сочетание этих высокочувствительных методов анализа позволило выполнять многоэлементные определения за одну операцию, уточнять структурные формулы комплексов, значительно упростить требования к пробоподготовке жидких объектов (экологических, медицинских, пищевых и др.). Также появилась возможность расширить ассортимент реагентов из числа менее распространенных в спектрофотометрии водонерастворимых ОР. Примеров ОР, отличающихся структурной формулой, много. К ним можно отнести относительно простые по строению реагенты на основе фенола и анилина, которые, по эффективности аналитического действия, часто не уступают более сложнопостроенным соединениям.

Исходя из вышеизложенного, целью работы являлся синтез комплексов ОР разных классов с ионами Cu(II), Mn, Re(VI), Ag и Hg, как отдельно, так и при совместном присутствии, изучение их состава и устойчивости, а также разработка схем определения тя-

железных металлов в объектах со сложной матрицей методами ЛМС и ЭПР. В работе опробованы такие ОР, как 1,5-дифенилкарбазид (1), 1,4-дифенилтиосемикарбазид (2), метиловый оранжевый (3), гидроксиламин гидрохлорид (4), ОР группы оксихинолинов и др. Формулы некоторых реагентов представлены ниже.



Установлено, что важным свойством реакций комплексообразования с вышеперечисленными ОР является их простота, высокая чувствительность, возможность связывания металлов из сильно разбавленных растворов и микробных клеток, возможность выделить в индивидуальном состоянии, растворимость в органических растворителях. Одновременно показано, что препарат 5-нок (действующее вещество 5-нитро-8-хинолинол) может быть успешно использован для лечения инфекции, чувствительной к нитросолину, в связи с чем, поиск новых сочетаний ОР и ионов металла, а также изучение биологической активности новых комплексов может иметь определенные перспективы в будущем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, контракт № 14.579.21.0016, уникальный идентификатор RFMEFI57914X0016.

Литература

1. Борисова Л.В., Бородков А.С., Гречников А.А., Уголкова Е.А., Минин В.В. // Журн. неорган. химии. 2013, 58, 8, 1056–1060.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

Т. М. Ботвина, Л. А. Селюнина

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Российская Федерация, 634050, г. Томск, просп. Ленина, 36
e-mail: shaldyata@mail.ru*

Благодаря широкому спектру применения люминесцентных материалов, среди которых важное место занимают алюминаты щелочноземельных металлов, активированные ионами редкоземельных элементов, весьма актуальной задачей является синтез алюмината кальция с заданными характеристиками.

Данная работа посвящена исследованию влияния температуры отжига на формирование кристаллической структуры и морфологию поверхности алюмината кальция.

Для синтеза алюмината кальция использовали: тетрагидрат нитрата кальция, нонагидрат нитрата алюминия и моногидрат лимонной кислоты, водные растворы которых смешивали в мольном соотношении 1:2:3 соответственно. Полученный раствор после 1,5-часового перемешивания высушивали с использованием микроволновой обработки мощностью 360 Вт.

Температуру отжига для получения кристаллического алюмината кальция определяли по данным термического анализа, на основании которого были выбраны следующие условия термической обработки полученных прекурсоров: 900, 1000 и 1200 °С.

Определение фазового состава конечных продуктов проводили с использованием рентгенофазового анализа («Rigaku MiniFlex 600», $\text{CuK}\alpha$ – излучение, диапазон углов 23–80°, скорость съемки 2 °/мин). Идентификацию продуктов синтеза осуществляли с использованием международного банка стандартов JSPDS. Отжиг прекурсоров при 900, 1000 °С приводит к формированию однофазного моноалюмината кальция ромбической модификации. При увеличении температуры отжига до 1200 °С наблюдается полиморфный переход в наиболее устойчивую моноклинную модификацию CaAl_2O_4 .

Для оценки влияния температуры отжига на морфологию поверхности использовали метод растровой электронной микроскопии (РЭМ «HitachiTM-3000», ускоряющее напряжение 15 кВ, режим снятия зарядки с образца). Микрофотографии поверхности полученных образцов приведены на рис.

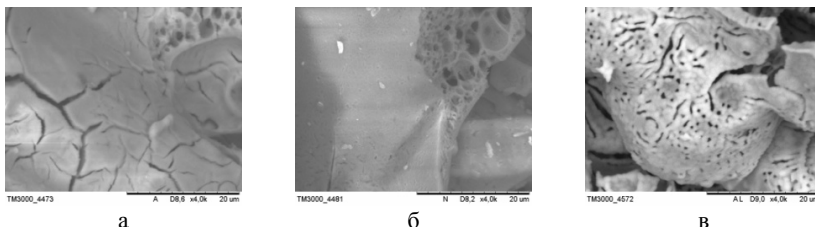


Рис. Микрофотографии поверхности образцов, полученных при различных температурах отжига: а) 900 °С; б) 1000 °С; в) 1200 °С

По полученным микрофотографиям видно, что частицы образцов, полученных при 1000 °С и 1200 °С, обладают более равномерным распределением по размеру зерна и обладают правильной округлой формой, кроме того, увеличение температуры отжига способствует их укрупнению за счет спекания.

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

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛТРИАЗОЛА С РАЗЛИЧНЫМИ СОМОНОМЕРАМИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ СЕРЕБРА

**А. Ю. Васильева, А. С. Голубева, Ю. Б. Частоедова,
Л. П. Шаулина**

*Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1
e-mail: chastoedova@inbox.ru*

Аналитическая химия серебра для его выделения и концентрирования использует сорбционный метод. Известно применение комплексообразующих сорбентов, которые представляют полимерную матрицу, содержащую функциональные группы, способные к взаимодействию с ионами серебра. Имеется значительный ассортимент сорбентов с различными матрицами и функциональными группами, которые эффективно извлекают ионы серебра из агрессивных и сложных по составу растворов. Сорбенты применяются в виде порошков, гранул, волокон.

Целью данной работы явилось исследование сорбционной активности по отношению к ионам серебра сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) с сомономерами: метилен-бис-акриламидом (МБАА), акрилонитрилом (АН) и дивиниловым эфиром диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ). Состав сополимеров представлен в табл.

Таблица

Сорбционные характеристики сополимеров по отношению
к ионам серебра в зависимости от состава и соотношения

Сополимер	Состав	Соотношение	Время установления равновесия (мин) и $1/2$	СЕ(мг/г); D(г ⁻¹ см ³)
С1	ВТ+МБАА	50:50	30; 10	150; 7,5 · 10 ³
С2	ВТ+АН+МБАА	50:49:1	60; 25	100; 2,5 · 10 ³
С3	ВТ+ДВЭДЭГ	80:20	60; 30	-

Сорбционные характеристики устанавливали статическим методом. Изучение влияния природы и концентрации кислот на сорбцию показало, что наиболее эффективно извлечение ионов серебра происходит из растворов азотной кислоты: в интервале 0,01–1М извлечение максимально для изучаемых сорбентов, с увеличением концентрации до 7М происходит плавное снижение сорбции. Такой характер зависимости можно связать с конкурирующей реакцией катиона серебра и протонированной формы атома азота гетероцикла с образованием координационной связи. В растворах серной кислоты для сорбента С1 имеем также плавное снижение сорбции, для С2 извлечение уже отсутствует в 3М растворе; для С3 сорбция значительно уменьшается, что связано, очевидно, с образованием сульфатных комплексов серебра. В растворах соляной кислоты для С1 отмечается независимость сорбции серебра от ее концентрации в интервале 0,01–3М, для двух других сополимеров наблюдается плавное снижение извлечения с увеличением концентрации кислоты. В данном случае можно рассматривать конкурирующие ионообменные взаимодействия анионного тетрагидрохлоридного комплекса серебра с протонированным атомом азота. Определение сорбционных характеристик далее проводили из 1М раствора азотной кислоты.

Время установления равновесия и время полусорбции, показанные в табл., свидетельствуют о том, что сорбенты характеризуются средней скоростью извлечения.

Основные характеристики сополимеров, их сорбционная емкость (СЕ) и коэффициент распределения (D), определялись изучением равновесного распределения серебра между твердой фазой и раствором при увеличении концентрации металла с построением изотерм (см. табл.). Сравнивая полученные значения с литературными данными, можно отметить, что сорбционная емкость является средней величиной. Для извлечения из растворов микроколичеств серебра необходимо использовать значительные навески сорбента.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВОДЫ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ГРУНТА ОЗЕРА ИЛИМ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Д. В. Вильянен^{1,2}, Е. В. Шабанова², Л. А. Минеева¹

¹ Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126

² Институт геохимии им. А.П. Виноградов СО РАН,
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А
e-mail: akella_lksm@mail.ru

При продолжении исследований озера Илим (Иркутская область) и окружающей территории были отобраны и изучены пробы воды (глубинные и поверхностные) из озера и вытекающего и впадающего ручьев, а также пробы донных отложений и грунта. Данные о составе воды озера впервые были получены и опубликованы в 2014 г. [1]. Повторный отбор проб выполнен в августе 2014 г.

Данные о химическом составе природных объектов возможно получить разными аналитическими методами и их комбинациями. В исследовании использованы химические методы: гравиметрический для определения сульфат-анионов; титриметрический (трилометрический, меркурометрический) для определения ионов кальция, магния, хлорид-анионов и физико-химические методы элементного анализа: атомно-абсорбционная (ААС) и атомно-эмиссионная (АЭС) спектроскопия.

Предпочтение было отдано методу АЭС благодаря следующим его преимуществам: исключение изменения агрегатного состояния пробы за счёт использования разных источников возбуждения атомов; одновременное и экспрессное количественное определение содержаний большого круга элементов в широком интервале концентраций (диапазон содержаний $n \cdot 10^{-7}$ – $n \cdot 10$ масс.%); использование малых аналитических навесок; разумная себестоимость.

Изучение элементного состава воды выполнено по методике ПНДФ 14.1:2:4.135–98 [2], рекомендованной для целей государственного экологического контроля, на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, USA).

Макро- и микроэлементный состав грунта и донных отложений установлен с использованием методик дугового атомно-эмиссионного анализа [3].

Правильность полученных результатов подтверждена анализом стандартных образцов и результатами независимых методов. Некоторые результаты анализа представлены в табл.

Таблица

Сезонные изменения концентрации кальция и кремния в воде (мг/дм³)

Аналит	Ca			Si		
	авг'14		фев'14	авг'14		фев'14
Дата отбора	1	2	2	1	3	3
Метод анализа	1	2	2	1	3	3
Впадающий ручей	16±3	18±2	22±2	6,4±1,0	6,4±1,6	5,2±1,6
Вытекающий ручей	16±3	18±2	20±2	5,4±0,8	4,9±1,5	4,6±1,4
Центр озера	16±3	16±2	21±2	5,5±0,8	4,9±1,5	6,3±1,9

Примечание: 1 – АЭС-ИСП; 2 – трилонометрия; 3 – фотоколориметрия.

Литература

1. Вильянен Д.В., Гросс В.И., Минеева Л.А. // Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи 2014 : тез. докл. Всерос. науч. конф. с междунар. участием. Иркутск, 26–28 мая 2014 г. Иркутск : Изд-во ИГУ, 2014, С. 28.
2. ПНДФ 14.1:2:4.135–98 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанно плазмой. М. : Центр исследования и контроля воды, 1998. 25 с.
3. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012, 78, 1(II), 14–24.

ОЦЕНКА ПОДЛИННОСТИ И КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ В НЕКОТОРЫХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ МЕТОДОМ ВЭЖХ

А. С. Воронов, Г. Н. Королева

*Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126*

Контроль качества лекарственного вещества включает три основных этапа: испытание на подлинность (идентификация), испытание на чистоту (определение примесей) и количественное определение фармакологически активного компонента.

Современная высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) является одним из наиболее мощных физико-химических аналитических методов, применяемых для анализа сложных смесей веществ. Метод ВЭЖХ наименее требователен к качеству подготовки пробы, а его универсальность позволяет в одном эксперименте определять сразу несколько соединений. Затраты времени на разработку новых методик с помощью ВЭЖХ сравнительно не велики. Высокая чувствительность, достигаемая в методе ВЭЖХ, позволяет определять в сложных смесях микроколичества веществ.

Целью данной работы являлась оценка подлинности и количественного содержания активных компонентов в некоторых фармацевтических препаратах методом ВЭЖХ.

Использовали индивидуальные лекарственные вещества: папаверин, дибазол, кофеин, парацетамол, ацетилсалициловую и аскорбиновую кислоты, а также популярные фармацевтические препараты: папазол, солпадеин, панадол, фервекс UPSA, цитрамон, аскофен. Фармацевтические препараты содержат выбранные нами индивидуальные лекарственные вещества в разных количествах и сочетаниях.

Для выбора оптимальных условий хроматографирования определены некоторые спектрофотометрические характеристики шести индивидуальных лекарственных веществ ($\lambda = 240$ нм, R_s). Исследовано их хроматографическое поведение с использованием элюентов различного состава. Выбраны элюенты: 70% CH_3CN для

определения папаверина и дибазола и 13% CH_3CN в 0,1% CH_3COOH для определения кофеина, парацетамола, ацетилсалициловой и аскорбиновой кислот, которые позволяют максимально разделить хроматографируемые вещества. Применен простой способ пробоподготовки. Проведен анализ шести фармацевтических препаратов с различными вариациями содержания и компоновки изученных лекарственных веществ. Полученные результаты представлены в табл.

Таблица

Оценка содержания лекарственных веществ
в фармацевтических препаратах

Фармацевтический препарат	Индивидуальное лекарственное вещество	Содержание мг/таб	
		по аннотации	найденно
папазол	папаверин	30	25
	дибазол	30	33
панадол	парацетамол	500	498
	кофеин	65	65
солпадеин	парацетамол	500	498
	кофеин	30	36
фервекс UPSA	парацетамол	500	168
	аскорбиновая кислота	200	199
цитрамон	парацетамол	180	154
	кофеин	30	33
	ацетилсалициловая кислота	240	233
аскафен	парацетамол	200	202
	кофеин	40	32
	ацетилсалициловая кислота	200	212

Как видно из табл., полученные нами результаты удовлетворительно согласуются с аннотационными данными, исключение составляет фармацевтический препарат фервекс UPSA, в котором содержание парацетамола почти в три раза ниже, чем указано в аннотации.

Осуществлена статистическая оценка повторяемости результатов анализа, коэффициент вариации не превышает 11,7 %.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ БИОМЕТАЛЛОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ И ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

**М. А. Гогаладзе, Н. Б. Жоржолиани, И. А. Бешкенадзе,
С. Л. Уротадзе**

*Тбилисский государственный университет им. И. Джавахидовили.
Институт физической и органической химии П. Меликишвили,
Грузия, г. Тбилиси, просп. Чавчавадзе, 1
e-mail: gogaladzemaia@yandex.ru*

Несмотря на продолжительную и богатую историю развития синтеза координационных соединений, в последние десятилетия первостепенное значение имеет создание высокоэффективной, экологически безопасной продукции, что является обязательным условием для здоровья живого организма. В решении этой задачи существенную роль играет соразмерное обеспечение организмов микроэлементами и входящими в молекулу белков аминокислотами, активно участвующими в накоплении и перемещении биометаллов.

Целью настоящей работы является разработка методов получения биологически активных разнолигандных комплексов с метионином или глутаминовой кислотой и лимонной кислотой как в твёрдой фазе, так и в водных растворах. Продолжая исследования в направлении синтеза хелатного типа, были выделены в индивидуальной форме комплексы общей формулой $ML_1L_2 \cdot nH_2O$, где М-Сo,Zn,Fe,Mn,Mg, L_1 -лимонная кислота (H_4L), L_2 –метионин (HMet) (1) или глутаминовая кислота (H_2gl) (2), $n=1 \div 4$. Определены некоторые физико – химические показатели. Соединения растворяются в воде, малорастворимы в органических растворителях, тем-ры плавления в пределах 106–340 °С.

В водных растворах опыты проводили с использованием рН-метра типа рН/ORP/Ion/DO/Conductivity MeterSevenExcellence™ при 20 °С. В работе были использованы хлориды металлов, 0,1N растворы NaCl и KOH, ионная сила $0,1 \frac{\text{мол}}{\text{л}}$ (NaCl); $C_M = C_{HMet} = C_{H4L} = 0,005 \frac{\text{мол}}{\text{л}}$ и $C_M = C_{H2gl} = C_{H4L} = 0,005 \frac{\text{мол}}{\text{л}}$, $v = 25$ мл. Во время опыта допустили, что в растворе, который содержал одинаковую концентрацию металлов и лигандов, титрованием щелочью сначала

должна произойти диссоциация лигандов, а затем образование комплексов ионами металлов. Для определения констант устойчивости вычисляли равновесные концентрации биометаллов первой очереди и затем обоих лигандов: $[M^{2+}]$, $[Met^-]$ и $[H_3L^-]$ (1); $[M^{2+}]$, $[Hgl^-]$ и $[H_3L^-]$ (2), а затем $lg\beta$. Заранее в наших условиях определены константы диссоциации метионина, глутаминовой и лимонной кислот. Также определены константы устойчивости первого комплекса цитратов металлов с метионином и глутаминовой кислотой.

Величины констант устойчивости разнолигандных комплексов приведены в табл.

Таблица

Константы устойчивости разнолигандных комплексов

M	Cu	Co	Zn	Fe	Mn	Mg
$lg\beta$ (1)	6,23	6,18	5,86	5,77	5,54	5,27
$lg\beta$ (2)	6,32	6,26	5,88	5,80	5,58	5,29

Термодинамические величины lgK_d (константа диспропорционности), значения которых выше нуля, доказывают возможность совместности двух разноклассных лигандов во внутренней сфере комплекса, а также полидентатность обоих лигандов. Большие молекулы H_4L , $HMet$ и H_2gl создают тесное расположение, что придаёт комплексу повышенную устойчивость, ряд которых соответствует ряду Ирвин-Виллямс. Значение логарифма констант устойчивости ($lg\beta$) близки друг к другу, что указывает на одинаковые строения этих соединений. Разница, возможно, вызвана природой металлов, что даёт следующий ряд: $Mg < Mn < Fe < Zn < Co < Cu$. Надо отметить, что координационные соединения вышеприведённых типов существуют в растворах и выделение некоторых из них в твёрдую фазу невозможно. Факт подтверждается экспериментом: при выделении разнолигандного комплекса Cu в твёрдой фазе разлагается и получается метионинат или глутаминат меди.

Выражаем благодарность Национальному научному фонду им. Ш. Руставели (грант 30/06. Грузия) и проекту УНТЦ (грант 5461. Украина), при поддержке которых выполнена работа.

РЕДОКС-АКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С ОСНОВАНИЯМИ МАННИХА

**Г. И. Горбачевич, Я. В. Фалетров, Н. В. Логинова,
Т. В. Ковальчук**

*Белорусский государственный университет,
Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская, 14
e-mail: hleb.harbatsevich@gmail.com*

Супероксид-радикал, побочный продукт клеточного дыхания, является одним из факторов, вызывающих окислительный стресс, повреждение тканей и развитие различных патофизиологических состояний [1]. В связи с этим актуален поиск соединений, снижающих содержание супероксид-радикала в клетках организма и выступающих при этом в качестве низкомолекулярных аналогов фермента супероксиддисмутазы (СОД-миметики) [2]. Среди веществ, обладающих такими свойствами, особого внимания заслуживают редокс-активные комплексы Cu(II) с фенольными лигандами [3].

Нами синтезированы новые биоактивные комплексы Cu(II) с *o*-дифенольными производными оснований Манниха: 3-тетрагидро-1H-1-пирролилметил-5-тритил-1,2-дигидроксибензолом, 3-пиперидинометил-5-тритил-1,2-дигидроксибензолом, 3-(1-азепанилметил)-5-тритил-1,2-дигидроксибензолом, 3-морфолинометил-5-тритил-1,2-дигидроксибензолом, 3-(4-метилпиперазинометил)-5-тритил-1,2-дигидроксибензолом. Согласно данным элементного анализа, состав комплексов отвечает формуле CuL_2 . Результаты термогравиметрического анализа показали, что комплексы термически устойчивы до 180 °С, и что в их координационной сфере отсутствуют молекулы растворителя. Величины молярной электропроводности растворов комплексов в ацетонитриле свидетельствуют о том, что они нейтральны. По данным спектральных исследований координационные узлы комплексов представляют собой плоскоквадратные хромофоры $[CuN_2O_2]$.

Методом генерации супероксид-радикала из щелочного ДМСО [4] определена супероксиддисмутазная активность (IC_{50}) син-

тезированных комплексов Cu(II), равная 105,6–123,6 мкмоль/см³. Полученные результаты дают основание характеризовать комплексы Cu(II) с основаниями Манниха как потенциальные ингибиторы окислительных процессов с участием супероксидных радикалов.

Литература

1. Friedel F.C. // J. Inorg. Biochem. 2012, 109, 26–32.
2. Riley D.P. // Chem. Rev. 1999, 99, 2573–2587.
3. Loginova N.V. Polozov G.I., Koval'chuk T.V. et al. Benzene and Its Derivatives: New Uses and Impacts on Environment and Human Health. Hauppauge, New York : Nova Science Publisher's, 2012. 321 p.
4. Hyland K. // Anal. Biochem. 1983, 135, 280–287.

ПОЛУЧЕНИЕ ШИХТЫ ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА ТРОЙНЫХ ОКСИДОВ СООСАЖДЕНИЕМ СУКЦИНАТОВ

А. О. Гусар¹, В. Н. Фомин²

¹Томский политехнический университет

Российская Федерация, 634050, г. Томск, просп. Ленина, 30,

²Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова,

Казахстан, 100000, г. Караганда, ул. Университетская, 28

e-mail: anngsa@mail.ru

В настоящее время, в качестве одной из важнейших проблем науки и техники стоит задача создания новых, высокоэффективных материалов. В связи с этим значительное внимание уделяют материалам из чистых оксидов (Al_2O_3 , MgO , CaO , BeO , CuO , ZnO , BaO и др.), имеющим температуру плавления выше 2000–2500 °С. Порошковыми металлическими материалами называют спеченные материалы, изготовленные методом приготовления порошковой шихты, формования и спекания. Наиболее распространенным методом получения этих материалов является твердофазный синтез или твердофазная технология, которую часто называют керамической [1].

Целью данной работы является изучение совместного осаждения сукцинатов меди, цинка и бария. Этот метод основан на взаимодействии щелочных реагентов с водными растворами солей, содержащих катионы различных металлов в необходимом соотношении. Объектами исследования являлись хлориды меди, цинка, бария и янтарная кислота.

Материалы для проведения исследований предоставлены химическим факультетом Карагандинского государственного университета имени Е.А. Букетова.

Объектами исследований были выбраны растворы солей металлов заданной концентрацией. Растворы с концентрацией 1М, содержащие ионы элементов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} смешивали и приливали янтарную кислоту объемом 20 см³. Доводили до 50 см³. дистиллированной водой, добавляли раствор аммиака до заданного значения рН-среды, общий объем реакционной смеси составлял 80 см³. Приготовленные растворы выдерживали в течение суток до выпадения осадка. Осадок отделяли фильтрованием, два раза про-

мывали дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы на воздухе.

Удобным методическим подходом к изучению процессов соосаждения представляется математическое планирование эксперимента в варианте вероятностно-детерминированного планирования. В его возможности входят: исследование процесса при одновременном действии значительного числа факторов с получением многофакторных уравнений при относительной простоте обработки результатов наблюдений, достаточная высокая точность математических моделей, пригодность этих моделей для прогнозирования показателей работы промышленных агрегатов, а также для проектирования последних.

Математическая модель, описывающая процесс совместного соосаждения, была получена в виде уравнения Протодьяконова. Итоговое уравнение свелось к зависимости влияния выбранных факторов на переход всех элементов в осадок. В частности концентрации хлоридов меди, цинка и бария, а так же изменение pH среды реакционной смеси:

$$Y = \frac{0,003536e^{30,13X_1} X_1^{-1,263} \cdot 3,928e^{-1,561X_2} X_2^{0,476} \cdot 0,1381e^{10,52X_3} X_3^{-0,4198} \cdot 0,05111X_4^{1,298}}{0,7246}$$

где X_1 – концентрация CuCl_2 ; X_2 – концентрация ZnCl_2 ; X_3 – концентрация BaCl_2 ; X_4 – pH среды. Коэффициент нелинейной множественной корреляции равен $R = 0,94$, а соответствующий ему коэффициент значимости равен $t_R = 24,97$.

Таким образом, подобраны оптимальные условия процесса совместного соосаждения. Максимальный выход смеси сукцинатов 73,4 % может быть получен при концентрациях CuCl_2 , ZnCl_2 , BaCl_2 , равных 0,1М, и pH среды, равном 10. При уменьшении концентраций солей и pH среды выход осадка уменьшается.

Литература

1. Хабас Т.А. Нанопорошки металлов в технологии керамики. Томск : Изд-во Том. политехн. ун-та, 2009. 230 с.

МЕТАЛЛОПРОМОТИРУЕМОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОКСИГУАНИДИНА С НИТРИЛАМИ И ЦИАНАМИДАМИ

М. Я. Демакова, Д. С. Болотин, Н. А. Бокач, В. Ю. Кукушкин

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Российская Федерация, 198504, Санкт-Петербург,
Петродворец, Университетский просп., 26
e-mail: my-demakova@rambler.ru*

Нуклеофильное присоединение к нитрильным лигандам в комплексах металлов изучается на протяжении длительного времени, но лишь в последние два десятилетия оно было распространено на *HON*-нуклеофилы.

В представляемой работе показан пример взаимодействия гидроксигуанидина (*HOGu* **1**) с нитрилами и цианамидами, промотируемого платиной(II) и цинком(II), соответственно (рис. 1, 2).

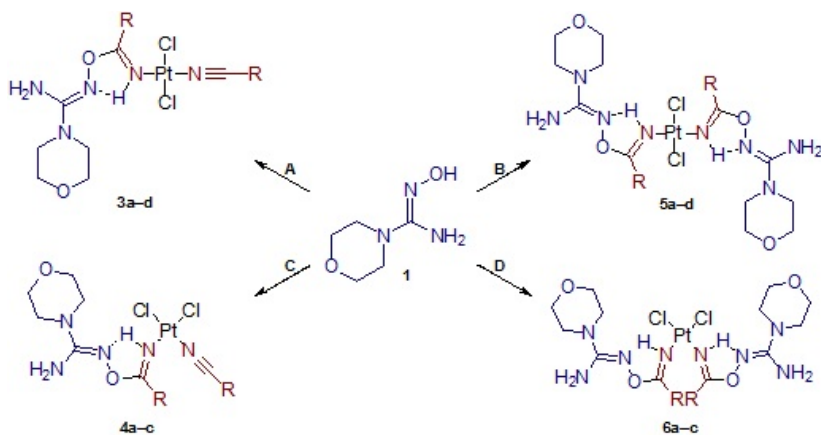


Рис.1. Промотируемое платиной взаимодействие *HOGu* с нитрилами: **A** – 1 экв. *trans*-[PtCl₂(RCN)₂], **B** – 0.5 экв. *trans*-[PtCl₂(RCN)₂], **C** – 1 экв. *cis*-[PtCl₂(RCN)₂], **D** – 0.5 экв. *cis*-[PtCl₂(RCN)₂] (R = Et **a**, R = ^tBu **b**, R = Ph **c**, R = *p*-BrC₆H₄ **d**).

При взаимодействии исходных *цис*- и *транс*-нитрильных комплексов платины с одним эквивалентом НОGu **1** в дихлорметане при комнатной температуре получены продукты моно-сочетания. При добавлении еще одного эквивалента НОGu **1** были выделены бис-аддукты. Все продукты моно- и бис-сочетания выделены в индивидуальном виде, охарактеризованы с помощью ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , а также масс-спектрометрии высокого разрешения.



Рис. 2. Промотируемое цинком сочетание НОGu с цианамидами (R = Me e, Et f)

Гидроксигуанидин **1** взаимодействует с диалкилцианамидами в присутствии более лабильного металлоцентра – цинка(II). В результате образуются хелатные комплексы, строение которых однозначно подтверждено с помощью ряда физико-химических методов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 14-13-00060). М. Я. Демакова выражает благодарность Санкт-Петербургскому государственному университету за грант постдока (12.50.1557.2013). Физико-химические анализы были проведены в ресурсных центрах «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО ФОСФОРА В ВОДЕ БАЙКАЛА

Е. С. Емельянова¹, В. М. Домышева²

¹ Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса 1

² Лимнологический институт СО РАН,
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3
e-mail: evgeniya_emelyan@mail.ru

Фосфор – важнейший биогенный элемент, чаще всего лимитирующий развитие водорослей в водоемах. Общий фосфор есть сумма минерального (фосфаты) и органического (продукты разложения водной растительности и организмов) фосфора.

Органические соединения фосфора переводят в фосфаты при минерализации с персульфатом и серной кислотой (РД 52.24.387). Фотометрические методы определения фосфатов основаны на получении фосфорномолибденовой кислоты с дальнейшим восстановлением ее до молибденовой сини.

Выбор условий определения общего фосфора включает в себя несколько этапов: подбор реактива и температуры для разложения органического фосфора, изменение кислотно-основного равновесия пробы перед спектрофотометрическим определением и выбор восстановителя молибденовофосфорной гетерополикислоты. В качестве восстановителя может быть аскорбиновая кислота (РД 52.24.387) или хлористое олово (ГОСТ 18309).

Для минерализации органического фосфора мы использовали 10%-ный раствор персульфат калия и 34%-ный раствор серной кислоты, нагрев в термостате при 110 и 150 °С. Стадию нейтрализации раствором аммиака в присутствии α -динитрофенола мы исключили, так как влияние разного его количества на оптическую плотность раствора приводило к большому разбросу результатов анализа повторных проб.

Использование аскорбиновой кислоты позволяет получить более устойчивую и стабильную окраску образующегося комплекса и меньше подвержено влиянию посторонних ионов, но мы выбрали хлорид олова, так как этот восстановитель применялся для определения фосфатов в воде Байкала в предыдущих исследованиях.

Двухфакторный эксперимент на конкретных пробах воды Байкала (вертикаль станции м. Ухан – м. Тонкий, август 2014 г.) с добавлением и без добавления кислоты и двух разных температур – 110 и 150 °С, выполненный в двух повторностях в разное время показан на рис.

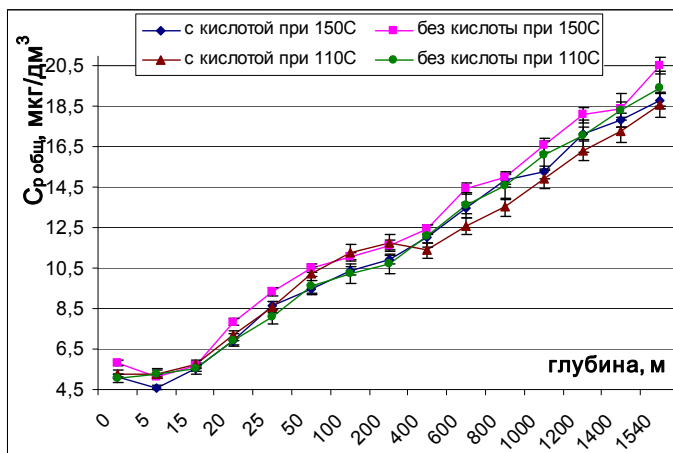


Рис. Содержание общего фосфора на разных глубинах вертикали, полученные четырьмя методами разложения

Как видно из графика и метрологических характеристик (табл.), наиболее полное разложение происходит при использовании персульфата калия без добавления кислоты и температуре сжигания пробы 150 °С. Необходимая для минерализации органического фосфора кислотность (рН 2–4) достигается при разложении персульфата при высокой температуре. Использование ГСО 7241-96 общего фосфора подтвердило, что выбранные условия оптимальны для его полной минерализации.

Таблица

Значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительном интервале $P = 0,95$ в диапазоне измерений массовой концентрации общего фосфора от 4,9 до 19,4 мкг/дм³

Метод разложения	$\sigma_r, \%$	$\sigma_R, \%$	$\pm\Delta, \%$	$\pm\Delta_c, \%$
без кислоты при 150 °С	3,70	1,67	2,06	0,60
с кислотой при 150 °С	5,58	6,41	2,06	0,73
без кислоты при 110 °С	5,61	13,34	4,50	1,29
с кислотой при 110 °С	3,70	5,57	3,33	1,63

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА

А. Н. Ефремов, Е. Г. Антошкина, О. В. Ракова

*Южно-Уральский государственный университет,
(национальный исследовательский университет),
Российская Федерация, 454080, г. Челябинск, просп. Ленина, 76
e-mail: distorshn_94@mail.ru*

В последние годы значительно возросла роль золь-гель технологии, которая позволяет получать нанокпозиционные, наноразмерные неорганические материалы, в том числе тонкопленочные. Пленки находят широкое применение в качестве чувствительных элементов датчиков газа, защитных и диэлектрических покрытий. Научный интерес представляет управляемый синтез тонкопленочных материалов состава $\text{SiO}_2\text{--Me}_x\text{O}_y$.

Целью настоящей работы является разработка технологии получения тонкопленочных материалов на основе системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--NiO}$ золь-гель методом, а также исследование их свойств.

В качестве исходного компонента, во многом определяющего пленкообразующие свойства синтезируемого материала, был выбран раствор тетраэтоксисилана (ТЭОС) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Этиловый спирт использовался как растворитель. Катализатором процесса гидролиза тетротоксисилана являлась азотная кислота. Модифицирующие неорганические добавки вводили через соли, растворимые в воде и этаноле, в виде нитратов. В качестве неорганических модификаторов выбраны нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и нитрат никеля(II) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Для приготовления модифицированных кремнезольей использовались реактивы квалификации марки ч.д.а. Растворы готовили путем последовательного добавления водно-спиртовой смеси тетраэтоксисилана к растворам солей.

Золь-гель методом получены тонкопленочные материалы на основе системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--NiO}$. Основные параметры приготовления кремнийсодержащих пленкообразующих растворов: pH 2–3; соотношение компонентов ТЭОС : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O : HNO_3 :

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответственно 1 : 1,6 : 45 : 0,001 : 0,8 : 0,4, температура соединения компонентов пленкообразующего раствора и температура его созревания 20–25 °С, продолжительность созревания раствора 7–9 сут.

Модифицированные золи с интервалом в одни сутки наносили методом аэрозольного распыления на поверхность стеклянных подложек и подвергали их термической обработке в сушильном шкафу при температурах от 60 до 400 °С в течение 5 мин. Стеклянные подложки предварительно проходили несколько ступеней очистки: дистиллированная вода – этиловый спирт – соляная кислота – дистиллированная вода.

Полученные образцы ксерогелей исследовались методами синхронного термического анализа, ИК-спектроскопии, электронной микроскопии. Для изучения пленкообразующей способности модифицированных кремнезольей измеряли их вязкость с помощью стеклянного вискозиметра.

Методами термического анализа и ИК-спектроскопии установлена последовательность основных стадий формирования пленок. Определен фазовый состав полученных пленок.

В результате эксперимента получены и исследованы свойства тонкопленочных материалов на основе тетраэтоксисилана, гидролизованного в кислой среде в присутствии модифицирующих неорганических веществ – нитрата алюминия и нитрата никеля(II).

ПРЕПАРАТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА(III) С ДИАНТИПИРИЛМЕТАНОМ И ТИОЦИАНАТ-ИОНАМИ

Т. А. Жданова, Е. Н. Аликина

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Российская Федерация, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
e-mail: alikina-en@yandex.ru*

Одной из важнейших областей применения органических реагентов в аналитической химии является экстракция. Жидкостная экстракция неорганических соединений органическими растворителями еще сравнительно недавно была распространенным методом выделения, обогащения и разделения элементов. Однако, в последние годы большое применение находят экстракционные системы, расслаивающиеся без органического растворителя.

Исследовано распределение ионов хрома(III) в расслаивающейся системе *ДАМ–БК–NH₄SCN–H₂SO₄–вода*. Диантипирилметаном хром максимально извлекается только на 83 % при концентрации H₂SO₄ 0,05 моль/л. При концентрации H₂SO₄, равной 1 моль/л, наблюдается незначительное увеличение экстракции хрома. Установлено, что введение тиоцианат-ионов увеличивает эффективность экстракции хрома диантипирилметаном. При этом следует отметить, что для обеспечения полноты извлечения хрома требуется более высокая концентрация тиоцианат-ионов, чем ожидалось в соответствии со стехиометрией по комплексу.

Установление состава извлекающихся комплексных соединений, с одной стороны, помогает определить химизм экстракционных процессов, а с другой – прогнозировать оптимальные условия для извлечения, разделения и концентрирования ионов металлов.

Так как экстракция ионов хрома(III) зависит от концентрации тиоцианат-ионов, то можно предположить, что они будут входить в состав извлекаемого комплексного соединения. Для установления состава комплексного соединения применяли различные методы: логарифмический метод, химический и элементный анализы препаративно выделенного комплекса. Сведения по препаративному выделению комплексных соединений диантипирилметана

или его производных с ионами металлов позволяют судить о химическом составе комплексных соединений, механизме процессов комплексообразования и экстракции.

Из сильносернокислых сред хром извлекается в виде комплексного соединения с соотношением компонентов ДАМ : Cr^{3+} : SCN^- , равным 1 : 1 : 4. В кислой среде реагент протонируется, и будет предположительно извлекаться ионный ассоциат, состоящий из крупного катиона диантипирилметания и тетрацианохромитного аниона: $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$. Так как хром в водном растворе существует в виде инертного аквакомплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, то в состав комплексного аниона предположительно будут входить молекулы воды, которые как раз и затрудняют переход комплекса в органическую фазу.

Определенные соотношения компонентов в комплексном соединении не позволяют однозначно судить о его составе. Чтобы определить состав соединения, необходимо его получить в чистом виде и провести химический анализ. Комплексное соединение хрома получали методом насыщения органической фазы ионами хрома. Полученное соединение очищали перекристаллизацией из этилового спирта. Был проведен химический и элементный анализ, результаты которого подтвердили ранние предположения. Состав комплексного соединения выражается формулой (ДАМ·Н) $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. Выделенный комплекс не растворяется в воде, ограниченно растворим в хлороформе, дихлорэтаноле, тетрахлорметане, ацетоне, этиловом спирте, хорошо растворим в нитробензоле. По-видимому, ограниченная растворимость в органических растворителях связана с наличием молекул воды в составе комплексного соединения.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МОЛИБДЕНА С 2-ГИДРОКСИ-5-БРОМТИОФЕНОЛОМ И АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ В ВОДНООРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

А. З. Залов, А. Б. Гаджиева

Азербайджанский государственный педагогический университет

Азербайджан, AZ1000, Баку, ул. Уз. Гаджибекова, 68

e-mail: Zalov1966@mail.ru

Цель данной работы – разработка методики экстракционно-фотометрического определения молибдена с 2-гидрокси-5-бромтиофенолом (L, H₂L) и ароматическими аминами (Am). Из гидрофобных аминов использованы о-, м-, п-толудин (о-Тол), (м-Тол), (п-Тол).

Опыты по электромиграции в U-образной трубке и ионному обмену на анионите ЭДЭ-10П показали на анионный характер комплексов. При введении в систему Am наблюдается экстракция этих соединений в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК).

H₂L обладает восстановительными свойствами. Следовательно, Mo(VI) при образовании комплекса с H₂L восстанавливается до Mo(V) самим реагентом. Последний факт доказан ЭПР исследованием.

Для экстракции РЛК апробированы CHCl₃, C₂H₄Cl₂, CCl₄, C₆H₆, C₆H₅-CH₃, C₂H₅-O-C₂H₅, C₄H₉OH. Наилучшими экстрагентами оказались CHCl₃ и C₂H₄Cl₂. При однократной экстракции хлороформом извлекается 98,5–98,8 % Mo(V) в виде РЛК. РЛК Mo(V) с L и Am образуются при pH 1,2–5,7, оптическая плотность не меняется в интервале pH 2,3–5,0. При взаимодействии Mo(V) с L и Am образуется РЛК, окрашенный в красный цвет, максимальное светопоглощение наблюдается при 525–531 нм. Молярные коэффициенты поглощения РЛК молибдена(V) с L и Am составляют $(3,5–4,0) \cdot 10^4$.

Для образования и экстракции РЛК Mo(V) с L и Am необходимы концентрации: $(1,2–1,5) \cdot 10^{-3}$ М и 0,22–0,25 М L и Am соответственно. Полное развитие окраски достигается через 5 мин после прибавления реагентов и оптическая плотность не изменяется в

течение 48 ч. Соотношение компонентов установлено методами сдвига равновесия и прямой линии и равно 1:2:2. Определено число протонов, замещаемых молибденом в молекуле H_2L . Полученные результаты указывают, что при образовании РЛК координирующим ионом является ион $MoO(OH)^{2+}$, который замещает в каждой молекуле H_2L по два протона ($n = 2$).

Градуировочный график линеен в диапазоне концентрации молибдена(V) 0,6–18 мкг/мл. Уравнения градуировочных графиков: $y = 0,0371x + 0,042$, $y = 0,0381x + 0,037$ и $y = 0,0450x + 0,049$ соответственно для комплексов $[MoO(OH)L_2](o\text{-ТолН})_2$, $[MoO(OH)L_2](m\text{-ТолН})_2$ и $[MoO(OH)L_2](n\text{-ТолН})_2$.

Изучено влияние ряда катионов и анионов на точность определения $Mo(V)$. Установлено, что большие количества щелочных, щелочноземельных элементов, РЗЭ, F^- , Cl^- , Br^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} и $C_2O_4^{2-}$ не мешают определению молибдена. Избирательность определения молибдена существенно увеличивается в присутствии маскирующих веществ, устраняющих мешающее влияние для: $Fe(III)$ и $Ti(IV)$ – аскорбиновая кислота, $Cu(II)$ – иодид ион, $Nb(V)$ – оксалат ион, $W(VI)$ – лимонная кислота, а $Hg(II)$ устраняли восстановлением с помощью $S_2O_3^{2-}$ ионов.

Разработанные методики применены для определения молибдена в навеске почвы светло-каштанового цвета, взятой из прикаспийской зоны (глубина разреза 10–20 см) и в семенах гороха.

Разработанные методики определения содержания молибдена в почвах и в семенах гороха контролировали роданидным и дитиоловым методами.

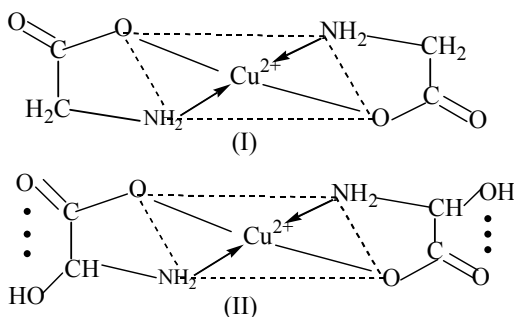
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ орто-ФОСФАТА МЕДИ С α -АМИНОКИСЛОТАМИ

С. Б. Зейналов, Э. Р. Гусейнов, С. К. Шарифова,
Ф. А. Абдуллаева

Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАНА,
Азербайджан, AZ-1143, г. Баку
e-mail: chem@science.az

Получение металлосодержащих соединений взаимодействием некоторых переходных металлов с органическими соединениями в жидкой фазе является новым направлением развития химии. С целью расширения таких исследований представляется актуальным введение в реакции с металлами α -аминокислот, которые являются исходными компонентами ферментов, витаминов, пигментов. Поэтому исследование взаимодействия 3d-металлов с аминокислотами, как простейших моделей образования их комплексов с белками, будет способствовать более полному пониманию механизмов биохимических реакций.

К раствору α -аминокислоты в воде добавляли при непрерывном перемешивании трехзамещенный фосфат меди(II), при мольном соотношении компонентов 3:1. Приготовленную смесь помещали в термостат и подвергали перемешиванию в течение 4 ч при 30 °С. Из раствора выпадают игольчатые кристаллы сине-голубого цвета. Выход 70 %. Структуру комплексной соли на основе глицина (I) и серина (II) соответственно можно представить следующими схемами:



Комплексные соли меди обладают высокой устойчивостью, не растворяются в органических растворителях (этанол, бензоле, толуоле), но растворяются в минеральных кислотах.

Структура полученного комплекса орто-фосфата меди(II) с α -аминокислотами была подтверждена данными ИК- и масс-спектрологии.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(I) С β -ДИКЕТОНАТАМИ И ЦИКЛООКТАДИЕНОМ

К. И. Каракловская^{1,2}, И. Ю. Ильин¹, Е. С. Викулова¹,
Д. А. Пирязев¹

¹ Институт неорганической химии СО РАН,
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, 3
² Новосибирский государственный университет,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2
e-mail: red_garden@mail.ru

Сочетание высокой температуры плавления, значительной механической прочности и коррозионной стойкости, отсутствие карбидов и высокая стойкость к окислению позволяют использовать иридиевые слои для защиты металлических, графитовых, керамических и других изделий, работающих в экстремальных условиях. Иридийсодержащие материалы перспективны в качестве покрытия электродов кардиостимуляторов с целью уменьшения размеров и улучшения эффективности последних.

Целесообразным способом получения иридиевых покрытий является химическое осаждение из паровой фазы (МОСVD). При этом ключевая роль в формировании покрытия принадлежит соединению-предшественнику, термохимические свойства которого определяют параметры процесса. В этой связи синтез и исследование летучих соединений иридия является актуальной задачей для выбора оптимальных МОСVD предшественников. В качестве таковых перспективны соединения Ir(I), обладающие более высокой летучестью по сравнению с аналогами Ir(III) [1]. Целью данной работы является получение и исследование комплексов Ir(I) с циклооктадиеном-1,5 (cod) и β -дикетонатными ($R^1C(O)CHC(O)R^2$) лигандами.

Нами синтезированы комплексы Ir(I) с общей формулой $[Ir(cod)(L)]$, L = hfac ($R^1=R^2=CF_3$), tfac ($R^1=Me$, $R^2=CF_3$), ptac ($R^1=^iBu$, $R^2=CF_3$), acac ($R^1=R^2=Me$), thd ($R^1=R^2=^iBu$), btfac ($R^1=Ph$, $R^2=CF_3$). Соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-, ¹H- и ¹³C-ЯМР-спектроскопии, РФА. Для комплексов с L = tfac, ptac, btfac, thd методом РСА определены кристаллические структуры. Изменение заместителей R¹ и R² не оказывает существенного влияния на строение молекул (рис. 1). Длины связей Ir-O и Ir-C варьируются в диапазонах 2,034–2,051 Å и 2,090–2,100 Å,

соответственно. В комплексах со фторированными лигандами расстояние Ir-O больше примерно на 0,015 Å.

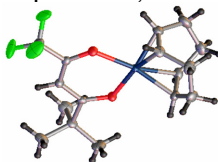


Рис. 1. Структура молекулы [Ir(cod)(ptac)].

Термические свойства соединений в конденсированной фазе исследованы методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Определены термодинамические параметры плавления. Построенный по данным ТГ качественный ряд летучести комплексов [Ir(cod)(L)] выглядит следующим образом: L = hfac > tfac ≈ ptac > acac > thd > btfac (рис. 2).

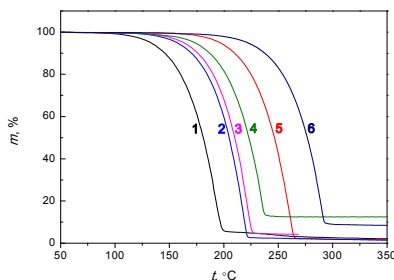


Рис. 2. Кривые потери массы комплексов [Ir(cod)(L)], L = hfac 1, tfac 2, ptac 3, thd 4, acac 5, btfac 6

Термические свойства соединений в паровой фазе изучены методом масс-спектрометрии. Комплексы переходят в газовую фазу в виде мономеров, наиболее термически стабильны комплексы с лигандами acac и thd. Для ряда соединений методом потока измерены температурные зависимости давления насыщенного пара, рассчитаны термодинамические параметры процессов парообразования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 14.604.21.0080 от 30 июня 2014 г., универсальный идентификатор ПНИ RFMEFI60414X0080).

Литература

1. Morozova N.B., Semyannikov P.P., Trubin S.V. et. al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2009, 96, 1, 261–266.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ СВИНЦА(II) В СИСТЕМАХ С ДИАНТИПИРИЛАЛКАНАМИ И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

О. Н. Карюхина, Д. С. Кнутов, М. И. Дегтев, Е. Н. Аликина

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Российская Федерация, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
e-mail: alikina-en@yandex.ru*

Химическая реакция подходящего реагента с определяемым компонентом по-прежнему является основой методов разделения и определения веществ. Решающая роль в этом принадлежит органическим реагентам. Одной из областей применения органических реагентов является экстракция соединений в органический растворитель. В настоящее время широкое применение находят экстракционные системы, расслаивающиеся без органического растворителя.

Актуальность данной работы связана с исследованием экстракции $Pb(NO_3)_2$ в расслаивающихся системах *диантипирилметан (ДАМ) (или его алкильный гомолог) – салициловая кислота–KBr–HNO₃–вода*. Возможность применения такого рода систем для экстракции ионов металлов требует установления области расслаивания, механизма экстракции, определения состава извлекающихся комплексов.

Оптимальным соотношением органической основы и кислоты в растворе является отношение 1:1 при их суммарном количестве 0,005 моль в объеме водного раствора 20 мл. При этом происходит образование органической фазы объемом 1,6–1,8 мл, которая отличается вязкостью и легко отделяется от водного раствора.

В отсутствие неорганических кислот органическая фаза образуется только в расслаивающихся системах с салициловой кислотой (СК) и гомологами ДАМ, имеющими алкильный радикал $\geq -C_3H_7$. В данных условиях ионы свинца(II) экстрагируются на 53, 32 и 26 % соответственно в присутствии пропилДАМ, бутилДАМ и гексилДАМ (ПДАМ, БДАМ и ГДАМ).

Введение высаливателей NH_4NO_3 или KNO_3 в раствор, содержащий диантипирилалкан (ДАА) и СК, приводит к увеличению степени извлечения ионов свинца на 20–35 %. Максимально свинец экстра-

гируется на 69 % в системе с ПДАМ. Во всех случаях оптимальной концентрацией высаливателя является 1,0 моль/л, при этом нитрат аммония предпочтительнее нитрата калия.

Можно допустить, что в расслаивающейся системе извлекается смешанное внутриклеточное соединение. Замена СК на бензойную кислоту приводит к снижению экстракции Pb(II) до 5–6 %, что, по-видимому, связано с другим механизмом экстракции.

Введение азотной кислоты снижает экстрагируемость ионов свинца. Так, при концентрации HNO_3 0,05 моль/л и постоянной концентрации NH_4NO_3 (1 моль/л) извлечение ионов Pb^{2+} уменьшается до 46 %, а при концентрации 0,4 моль/л – до 20 %. Это свидетельствует об отсутствии экстракции комплексных ионов $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_3]^-$ или $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, которые должны были бы извлекаться протонированной формой реагента.

Введение KCl в раствор, равно как и HCl, приводит к выделению осадка PbCl_2 . Только при увеличении концентрации HCl до 2–4 моль/л свинец переходит в малоустойчивый комплексный анион $[\text{PbCl}_4]^{2-}$, извлечение которого не превышает 37 % в случае ПДАМ и 45 % при использовании ГДАМ.

Исследование распределения свинца в расслаивающихся системах ДАА–СК–KBr–вода показало, что ПДАМ и БДАМ обеспечивают количественное извлечение Pb (99,9 %), в то время как ГДАМ – не более 84 %. Оптимальная концентрация KBr составляет 0,2–0,4 моль/л. Введение HNO_3 до 0,4 моль/л в раствор, содержащий оптимальное количество KBr, не снижает извлечение свинца. Увеличение концентрации HNO_3 более 0,4 моль/л приводит к окислению реагента и бромид-ионов и, как следствие, к уменьшению экстракции свинца.

Состав извлекаемого комплексного соединения свинца с участием ПДАМ, СК и бромид-ионов установлен методом химического анализа экстракта на все компоненты. Определено следующее соотношение ПДАМ : Pb : Br = 1 : 1 : 2, что позволило выразить состав комплекса в виде $[(\text{ПДАМ})\text{PbBr}_2] \cdot \text{ПДАМ} \cdot \text{СК}$. В органическую фазу извлекается комплекс внедрения бромид свинца с ПДАМ, сольватированный солью салицилата пропилдиантипирилметания.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА КАРБИДА КРЕМНИЯ, ЕГО ХАРАКТЕРИСТИК И СВОЙСТВ

Т. С. Квашина, Ю. Л. Крутский

*Новосибирский государственный технический университет,
Российская Федерация, 630000, г. Новосибирск, просп. Карла Маркса, 20
e-mail: k.tatiana3105@gmail.com*

Неметаллические тугоплавкие соединения находят широкое применение в промышленности из-за высокой твёрдости, теплопроводности и химической инертности. Одним из наиболее важных представителей таких соединений является карбид кремния. Он существует в двух кристаллических модификациях: гексагональной (высокотемпературной) и кубической (низкотемпературной).

До недавнего времени карбид кремния с кубической решёткой имел сравнительно небольшое коммерческое использование, однако, в настоящее время в связи с использованием его в качестве гетерогенных катализаторов интерес к нему увеличивается.

В Новосибирском государственном университете на кафедре химии и химической технологии проводят реакции синтеза водорода методом селективного каталитического пиролиза газообразных углеводородов, одним из продуктов которого является нановолокнистый углерод (НВУ), обладающий рядом уникальных свойств, по сравнению с обычным углеродным материалом (сажей). В частности, он имеет высокое значение удельной поверхности (~200 м²/г). Именно НВУ был использован для синтеза карбида кремния методом карботермического восстановления. Для сопоставления в аналогичных условиях в качестве углеродного материала выбран нефтекокс.

Синтез карбида кремния проводился в химическом реакторе (индукционной печи тигельного типа) в среде аргона в течение 20 мин при температуре 1800 °С. Экспериментальная убыль массы незначительно превышала расчётную, что связано, по-видимому, с улетучиванием монооксида кремния из реакционной зоны.

Рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что при применении НВУ был получен практический чистый однофазный продукт – карбид кремния кубической модификации. При использовании

нефтекокса дифрактограммы свидетельствуют о наличии в продуктах реакции графита наряду с карбидом кремния.

По данным растровой электронной микроскопии установлено, что частицы карбида кремния агрегированы, имеют форму, близкую к шарообразной. Размер частиц при использовании НВУ находился на уровне 4–5 мкм, а при применении нефтекокса 40–50 мкм.

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ N–МЕТИЛПОЛИВИНИЛТЕТРАЗОЛА

О. В. Клоос, Г. Б. Недвецкая

*Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1
e-mail: Olga.kloos.94@mail.ru*

Продукты полимеризации 5-винилтетразола (ПВТ) и его N-алкильных производных принадлежат к ряду энергоемких полимеров, используемых в системах пожаротушения, в подушках безопасности автомобилей, в системах интенсификации добычи нефти, а также в качестве компонента ракетных твердых топлив.

Объектом исследования явился N-метил-поли-5-винилтетразол (МПВТ-А), синтезированный ООО «Ангара-Реактив». МПВТ-А является продуктом замещения атома Н при азоте на алкильный радикал. Продукт неполного замещения (остаток ПВТ) в синтезируемом препарате интерпретируется как примесь кислого характера (NH–кислота) и строго регламентируется.

Разработана методика определения массовой доли NH-кислоты в пробах МПВТ–А потенциометрическим титрованием в неводных средах. ЭДС измеряли на рН-метре «Эксперт-001» с помощью стеклянного электрода марки ЭСЛ-43–03 в паре с хлорсеребряным, заполненным насыщенным КСl в метаноле. Выбраны условия титрования ПВТ и малых содержаний его (примесь до 1 %) в пробах. В качестве среды для титрования рекомендовано использовать основной растворитель ДМСО (DN = 29,8), рабочий раствор – КОН в метаноле. Во всех случаях получены более четкие кривые титрования, по сравнению с менее основным растворителем ДМФА (DN = 26,6), что является существенным при нахождении точки эквивалентности графическим способом на кривых титрования низких концентраций ПВТ (рис.).

Точечная оценка погрешности определения NH-кислоты предлагаемой методикой характеризуется достаточно высокой воспроизводимостью, коэффициент вариации не превышает 3,8 % в среде ДМСО и 5,2 % в среде ДМФА.

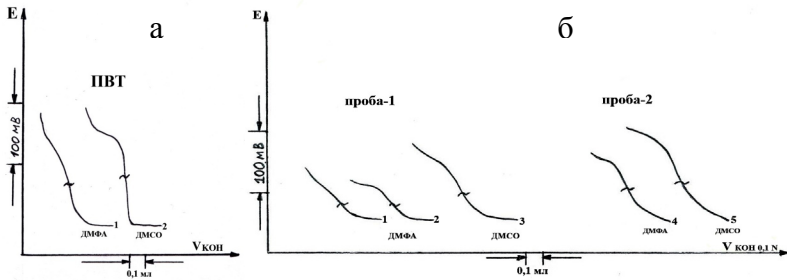


Рис. Кривые потенциометрического титрования

а) ПВТ

титрант 0,1N KOH в метаноле

1 – в ДМФА

2 – в ДМСО

б) МПВТ-А

титрант: 1.– 0,05N KOH в этаноле (методика ГОСТ);

2, 4 – титрант 0,1N KOH в метаноле, растворитель ДМФА

3, 5– титрант 0,1N KOH в метаноле, растворитель ДМСО

Сопоставление результатов анализа ПВТ в производственных пробах МПВТ-А по двум методикам (табл.), показало, что данные по ГОСТ попадают в доверительный интервал результатов определения содержаний, полученных по разработанной потенциометрической методике, т. е. систематические погрешности в результатах определения ПВТ не являются значимыми.

Таблица

Сопоставление результатов анализа определения ПВТ в пробах МПВТ-А

МПВТ-А	Определено из кривых титрования	Определено способом добавок		Определено по ГОСТ
		Графическим	Расчетным	ИГУ
	Растворитель			
ДМСО			ДМФА	
№-1	0,95±0,04	1,24	1,17±0,09	–
№-2	0,94±0,06	1,28	1,23±0,04	–
№-3	0,95±0,06	0,98	1,02±0,28	1,15±0,16
№-4	1,75±0,10	1,54	1,75±0,27	–
№1–1	0,93±0,06	1,08	1,15±0,22	1,03±0,60
№2–2	1,23±0,14	1,24	1,08±0,08	1,38±0,10
№3–3	1,15±0,14	1,08	1,27±0,64	1,27±0,07

КАТИОНЫ ОКСОВАНАДИЯ(IV) В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

А. Р. Ключкин, Т. В. Попова

Московский государственный областной гуманитарный институт (МГОГИ),
Российская Федерация, 142600, МО, г. Орехово-Зуево, ул. Зеленая, д.22
e-mail: typopova45@yandex.ru

Одним из перспективных направлений развития современной фармацевтической промышленности является создание новых лекарственных средств на основе соединений ванадия. Сульфат оксованадия(IV) и биоконплексы на его основе являются активными участниками различных биохимических процессов. Установлено, например, что биоконплексы оксованадия(IV) проявляют гипогликемическую активность и дублируют анаболические функции инсулина. Соли ванадила(IV) не способны заменить собой инсулин полностью, но, несомненно, что эти соединения усиливают действие инсулина, не вызывают побочных явлений и считаются совершенно безопасными. Работы по синтезу и исследованию реакций конплексообразования катионов оксованадия(IV) с лигандами, содержащими в составе молекул структурные фрагменты биолигандов, в лабораторных условиях являются актуальными и важными для понимания биохимической роли соединений ванадия.

В данной работе следованы реакции образования конплексных соединений оксованадия(IV) с лигандами ряда полиаминополикарбонoвых, алкилполифосфоновых кислот и с полиаминами. Двунатриевые монокальциевые соли этилендиамитетрауксусной (*edta*, H_4X) и диэтилентриаминпентауксусной (*dtpa*, H_5Y) кислот, являются лекарственными препаратами “Тетацин” и “Пентацин” соответственно. Они широко применяются в хелатотерапии для выведения из организма тяжелых металлов. Наличие в молекуле оксиэтилидендифосфоновой кислоты (*oedph*, H_6Z) двух фосфоновых групп, разделенных оксиэтильным фрагментом, и ярко выраженный эффект субстехиометрии обеспечивают возможность образования полиядерных конплексов кластерного типа неэвимолярного состава. На этих особенностях *oedph* создан препарат «Ксидифон», применяемый для лечения мочекаменной болезни.

Установлено, что добавление дозированных количеств полиамиона в раствор полиаминополиацетатных комплексов оксованадия(IV) в условиях широкого варьирования pH не влияет на оптические характеристики растворов хелатов. В кислой и слабокислой среде дублетность электронных спектров поглощения (ЭСП) полиаминополиацетатов оксованадия(IV) в видимой области сохраняется, а начиная с $\text{pH} > 6,0$ нарушается гомогенность системы и из растворов выпадают осадки гидроксосоединений оксованадия(IV).

Молекулы полиаминов, донорные центры которых в кислой среде блокированы образованием протонированных катионов, не способны координироваться центральным атомом. Высокая дентатность молекул полиаминополикарбоксилатных хелантов обеспечивает полную насыщаемость координационной сферы катиона оксованадия(IV). В нейтральной и слабощелочной среде присутствие полиамиона в системе повышает скорость процессов гидроксообразования. Исследования показали, что координация оксованадиевых катионов в разнолигандной системе, содержащей полиамины и полиаминополикарбоксилатные лиганды, начинается через атомы кислорода карбоксилатных лигандов.

ЭСП смешаннолигандных растворов, содержащих катионы оксованадия(IV), *oedph* и этилендиамин (*en*), отличаются от соответствующих ЭСП монолигандных *oedph*-хелатов батохромным смещением максимума полосы светопоглощения. Изменение оптических характеристик растворов, содержащих трехкратный избыток этилендиамина по отношению к концентрации ионов оксованадия(IV) и *oedph*, начинается в кислой среде при $\text{pH} 2,0$, а завершается при $\text{pH} 3,2$. Термодинамическая и кинетическая устойчивость координационной сферы смешаннолигандных комплексных частиц в растворе зависит от кислотности среды, а значение pH раствора, как правило, является определяющим фактором при формировании молекулярного состава комплексных частиц. Образующаяся смешаннолигандная комплексная частица оксованадия(IV) 1:1:3 состава $[\text{VO}(\text{H}_3\text{Z})(\text{Hen})_3]^{3+}$ отличается высокой термодинамической устойчивостью ($\lg\beta = 31,43$).

СИНТЕЗ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ БЕНЗОАТОВ МЕТАЛЛОВ С ГЛИЦИНОМ

Р. К. Козинский

*Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, 100174, г. Ташкент, ВУЗгородок, 1
e-mail: rostislav1982@rambler.ru*

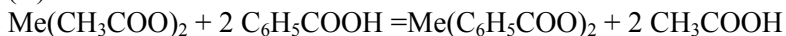
Синтез смешаннолигандных комплексных соединений переходных металлов с аминокислотами является перспективным направлением современной бионеорганической химии.

Мутузовой М.Х. с сотрудниками [1] проведены исследования комплексных соединений меди(II), железа(III) и неодима(III) с биологически активными карбоксилатными лигандами, которые проявляют синергизм, так как металлы являются «металлами жизни». Установлен состав комплекса с металлом с соотношением 2:1 по карбоксильной группе.

Закономерности комплексообразования природных α -аминокислот с металлами различной жесткости изучены Буковым Н.Н. [2]. Строение α -аминокислот обуславливает возможность образования самых различных форм комплексных соединений с ионами металлов. По данным рентгеноструктурного анализа только карбоксильная группа образует девять форм связывания молекулы аминокислот с ионом металла, наличие аминогруппы дает возможность образовать хелатные комплексы, а при наличии дополнительных донорных групп в боковой цепи количество форм возрастает.

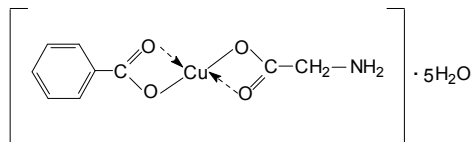
В лаборатории при кафедре неорганической химии Национального университета Узбекистана на протяжении более 30 лет проводятся исследования в области получения комплексных соединений и изучения их свойств.

Для получения смешаннолигандных комплексов бензоатов меди(II), кобальта(II), марганца(II) и железа(II) с глицином были синтезированы бензоаты меди(II), кобальта(II), марганца(II) и железа(II):

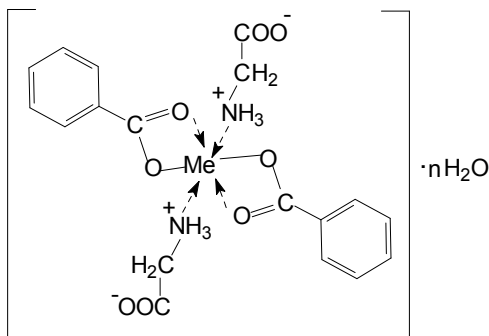


при этом в качестве побочного продукта образуется уксусная кислота.

При взаимодействии бензоата меди с глицином получены кристаллы голубого цвета смешаннолигандного комплекса бензоата меди с глицином, выход составил 91 %.



С бензоатом кобальта – кристаллы коричневого цвета, выход 87 %. С бензоатом марганца – кристаллы телесного (кремового) выход 89 %. С бензоатом железа – кристаллы розово-красного цвета, выход 91 %.



По данным ИК-спектра предложено строение. Координационную связь с центральным атомом металла осуществляют атом азота глицина, предположительно в силу влияния pH среды образующий цвиттер-ион; и кислород карбонильной группы бензойной кислоты.

Литература

1. Мутузова М.Х., Сириева Я.Н., Исаева Э.Л., Шамсутдинова М.Х. // Рефлексия. 2011, 1, янв.-февр., 20–24.
2. Panyushkin V.T., Bukov N.N., Abramov D.E. // Polyhedron. UK. 2002, 22, 1154–1161.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ПРОБ ФЛОТОКОНЦЕНТРАТА СУЛЬФИДНОЙ РУДЫ

Е. А. Корнюшова, В. С. Толмачева

*Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1
e-mail: rfa@chem.isu.rue*

Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения Fe, S, Zn, Cu и As в пробах флотоконцентрата сульфидной руды с помощью спектрометра последовательного действия «Спектроскан GV» (Россия). Материал проб характеризуется различной крупностью частиц, поэтому для стабилизации размера частиц при подготовке к рентгенофлуоресцентному анализу (РФА) материал проб доизмельчали в оптимальных условиях. При их выборе опирались на эффект «масштабного упрочнения». Для этого изучали зависимость интенсивности флуоресценции от времени измельчения материала проб флотоконцентрата в стандартных условиях, используя лабораторную шаровую мельницу. Установили, что материал пробы массой 1,2 г следует доизмельчить в течение 6 мин.

При их использовании, планируя эксперимент по схеме дисперсионного анализа, оценили составляющую погрешность (коэффициент вариации V_n) результатов РФА, обусловленную нестабильностью работы мельницы: значение V_n равно (%): 2,1; 3,1; 2,6; 2,6; и 5,1 соответственно при определении Fe, S, Zn, Cu и As.

Вследствие широкого диапазона изменения химического состава проб при использовании способа прямого внешнего стандарта (ПВС) погрешности результатов анализа в 2–6 раз превышали требования к их точности (коэффициент вариации $V_{\text{доп}}$ равен 5 % при содержании аналита более 5 %). Взаимное влияние элементов учитывали с помощью регрессионных уравнений связи (УС). Оптимальную форму УС и условия определения их коэффициентов выбирали с помощью теоретических интенсивностей I^T аналитических линий, рассчитанных для реальных проб флотоконцентрата, с последующей экспериментальной проверкой полученных выводов. Установили, что для достижения требуемой точности диапазон

изменения содержания аналитов следует разбить на 2 поддиапазона: для Fe 15–37 % и 2–6 %; для S 14–25 % и 311 %; для Zn 0,3–1,2 % и 0,1–0,3 %; для Cu 2–7,5 % и 0,05–2,3 %; для As 0,5–3,5 % и 0,02–0,1 %. Для каждого поддиапазона используется свое УС, коэффициенты которого определяют взвешенным методом наименьших квадратов. Критерием при выборе УС служит содержание серы в пробе, установленное с помощью способа прямого внешнего стандарта (ПВС). В качестве градуировочных образцов использованы пробы флотоконцентрата, проанализированные химическим методом, материал которых доизмельчали в выбранных оптимальных условиях.

Определены метрологические характеристики разработанной методики РФА: точечные оценки (коэффициент вариации) повторяемости изменяются от 1,5–6,4 %, а внутрилабораторной прецизионности – от 1,8 до 5 % в зависимости от элемента и поддиапазона его содержания; правильность оценили сопоставлением результатов РФА и деструктивных химических методов.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НИТРИЛОТРИМЕТИЛФОСФОНОВОЙ И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Е. Ю. Коробейникова, Д. А. Меркулов

*Удмуртский государственный университет,
Российская Федерация, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1
e-mail: elena_k.v@mail.ru*

Нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ, H_6Ntf) является хорошо известным фосфорорганическим комплексом, который нашел широкое применение в различных отраслях промышленности. Однако наряду с полезными свойствами, для данного реагента характерны и некоторые недостатки в практическом применении. Так, образование малорастворимых нитрилотриметилфосфонатов железа(III) в технологических растворах в большинстве случаев делает применение НТФ малоэффективным или невозможным.

Представлялось интересным изучить влияние вторичного лиганда на процессы осадкообразования в системе $Fe(III)$ –НТФ. В качестве вторичного лиганда были выбраны дикарбоновые кислоты (H_2Dik): шавелевая (H_2Ox), малоновая (H_2Mal) или янтарная (H_2Suc). Выбор дикарбоновых кислот обусловлен доступностью и хорошим экологическим профилем данных реагентов, а также высокой растворимостью образуемых комплексных соединений железа(III).

Равновесия комплексообразования в системах Fe^{3+} – H_6Ntf – H_2Dik исследованы спектрофотометрическим методом при $T = 20 \pm 2$ °С и $I = 0,1$ ($NaClO_4$). Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-56 с использованием кварцевой кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см. В качестве рабочей была выбрана длина волны 280 нм. Концентрация ионов железа(III) составляла $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Константы устойчивости однороднолигандных комплексов железа(III) с нитрилотриметилфосфоновой кислотой были определены нами ранее: $lg\beta([FeH_3Ntf]) = 34,69 \pm 0,04$; $lg\beta([FeH_2Ntf]) = 33,75 \pm 0,12$; $lg\beta([FeHNtf]^{2-}) = 28,88 \pm 0,52$; $lg\beta([FeNtf]^{3-}) = 24,34 \pm 0,50$; $lg\beta([Fe(OH)Ntf]^{4-}) = 30,54 \pm 0,11$. Для дикарбоксилатных комплексов железа рассчитаны следующие значения констант устойчивости:

$$\begin{aligned} \lg\beta([\text{FeOx}]^+) &= 8,18 \pm 0,07; & \lg\beta([\text{FeOx}_2]^-) &= 12,98 \pm 0,21; \\ \lg\beta([\text{Fe}(\text{OH})\text{Ox}]) &= 20,10 \pm 0,13; & \lg\beta([\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Ox}]^-) &= 28,42 \pm 0,10; \\ \lg\beta([\text{FeMal}]^+) &= 8,08 \pm 0,08; & \lg\beta([\text{FeMal}_2]^-) &= 12,65 \pm 0,47; \\ \lg\beta([\text{Fe}(\text{OH})\text{Mal}]) &= 19,83 \pm 0,15; & \lg\beta([\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Mal}]^-) &= 28,65 \pm 0,03; \\ \lg\beta([\text{Fe}(\text{OH})\text{Suc}]) &= 19,56 \pm 0,07; & \lg\beta([\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Suc}]^-) &= 29,03 \pm 0,06. \end{aligned}$$

Изучение процессов комплексообразования в системах Fe^{3+} – H_6Ntf – H_2Dik основывалось на изменении спектров поглощения и величин оптической плотности соответствующих двойных и тройных систем. По виду кривых $A = f(\text{pH})$, построенных для каждой тройной системы, можно заключить, что введение в систему Fe^{3+} – H_6Ntf избытка дикарбоновой кислоты приводит к изменениям величины оптической плотности раствора (рис.).

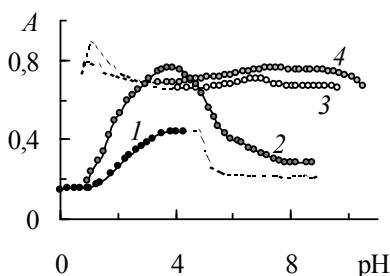


Рис. Зависимость оптической плотности от pH растворов для $\text{Fe}(\text{III})$ (1) и систем Fe^{3+} – H_2Mal (2), Fe^{3+} – H_6Ntf (3), Fe^{3+} – H_6Ntf – H_2Mal (4) при соотношении компонентов 1 : 2 (2), 1 : 1 (3), 1 : 1 : 5 (4); $C(\text{Fe}^{3+}) = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

В двойной системе Fe^{3+} – H_6Ntf наблюдается область осадкообразования при $\text{pH} < 4$ (на рис. эта область выделена пунктиром). Добавление пятикратного избытка щавелевой или малоновой кислот позволяет добиться уменьшения этой области до $\text{pH} < 2,2$ и $\text{pH} < 3,4$, соответственно. Присутствие пятикратного избытка янтарной кислоты не оказывает заметного влияния на интервал pH существования нитлотриметилфосфонатных комплексов. Действие данного реагента по растворению осадка не является эффективным.

Математическая обработка кривых $A = f(\text{pH})$, полученных для систем Fe^{3+} – H_6Ntf – H_2Dik , позволила установить в каждой системе протекание конкурирующих реакций. Смешанолигандные комплексы в исследованных тройных системах не образуются. Конкурирующее влияние дикарбоновых кислот на формирование нитлотриметилфосфонатных комплексов усиливается в ряду $\text{H}_2\text{Suc} < \text{H}_2\text{Mal} < \text{H}_2\text{Ox}$ и хорошо согласуется с устойчивостью дикарбоксилатов железа(III).

СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА БАРИЯ

Е. Е. Кузнецова

*Национальный исследовательский
Томский государственный университет,
Российская Федерация, 634050, г. Томск, просп. Ленина, 36
e-mail: katerina94_nsk@mail.ru*

Использование люминесценции в анализе химических веществ, изготовление экономичных люминесцентных ламп и применение явления люминесценции в усилителях света и генераторах стимулированного излучения – это только часть областей применения люминесцентных веществ. Кристаллофосфоры на основе различных алюминатов щелочноземельных металлов, отличаются безопасностью, химической стабильностью и длительным временем послесвечения, что делает актуальной разработку новых способов их получения.

Цель данной работы заключалась в получении люминофоров на основе алюмината бария состава $BaAl_2O_4$, активированного ионами европия(II). Для синтеза алюмината был выбран метод с использованием золь-гель технологии с СВЧ обработкой геля, поскольку это значительно сокращает время синтеза и позволяет получать целевой продукт с равномерным распределением частиц по размерам.

Для синтеза алюмината бария в качестве источников металлов использовали карбонат бария (Ba^{2+}) и свежееосажденный гидроксид алюминия (Al^{3+}); в качестве хелатообразующего и полимеризующего агента – лимонную кислоту (H_4Cit); в качестве активатора брали оксид европия(III). Мольное соотношение исходных реагентов $Ba^{2+} : Eu^{2+} : Al^{3+} : H_4Cit = (1-x) : x : 2 : 6$, где x – содержание Eu^{2+} равно 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1. При получении алюмината бария свежеприготовленный гидроксид алюминия растворяли в двух частях лимонной кислоты, карбонат бария – в одной части лимонной кислоты, оксид европия(III) растворяли в концентрированной азотной кислоте и смешивали образовавшиеся прозрачные

растворы. В результате образуется золь, который со временем переходит в гель.

Для формирования кристаллического продукта использовали по-стадийную обработку: в микроволновой печи с мощностью СВЧ излучения 360 Вт (частота 2450 ± 49 МГц, объем образца 25 мл) и в муфельной печи при температуре 1000 °С (скорость нагрева 5°/мин, время отжига 3 ч). Определение фазового состава полученных соединений проводили с использованием рентгенофазового анализа («Rigaku MiniFlex 600», $\text{CuK}\alpha$ – излучение, диапазон углов 2θ 3–80°, скорость съёмки 2°/мин). Идентификацию продуктов синтеза осуществляли с использованием международного банка стандартов JSPDS.

В результате работы получили люминофоры, на основе гексагонального алюмината бария состава $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$. Все соединения обладают желто-зеленым свечением при возбуждении УФ-излучением с длиной волны 254 нм.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО КАЛЬЦИЯ В СПЛАВАХ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ И ВНУТРИЛАБОРАТОРНЫЙ КОНТРОЛЬ

**И. И. Кузьмин^{1,2}, С. В. Новиков³, Я. И. Симакина¹,
Д. А. Жидков³**

¹ *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Российская Федерация, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19*

² *МГУ Тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова*

³ *Государственный научный центр РФ АО «НПО «ЦНИИТМАШ»,
Российская Федерация, 115088, г. Москва, ул. Шарикоподшипниковская, 4
e-mail: mclaren.ilya@gmail.com*

Представлена совместная работа институтов, цель которой – разработка комбинированного метода определения остаточного кальция в материалах энергетического и атомного машиностроения с учетом современных принципов всеобщего управления качеством. Эти принципы уделяют особое внимание управлению процессами и предупреждению возникновения несоответствующей продукции. Процессный подход нацелен не только на обеспечение выпуска качественной продукции, но и на непрерывное улучшение показателей процессов производства. Данные принципы, изложенные в ФЗ № 102 от 26 июня 2008 г, в стандартах ISO серии 9000 и др., нашли свою реализацию на очень многих предприятиях различных сфер деятельности, размеров и форм собственности. Причем предприятия, реализовавшие данные принципы, действительно становятся конкурентоспособными и имеют большой потенциал роста.

Раскисление кальцием сплавов на основе железа в сталеплавильном производстве давно получило широкое распространение – введение кальция в расплавы способствует изменению формы, размеров и распределению сульфидных и оксидных неметаллических включений (НВ), что повышает пластичность материала и увеличивает его срок службы. Для разработки стабильной технологии модифицирования сплавов, исключающей вредное воздействие на качество конечной продукции сульфидных и оксидных НВ, необходимо знать фактические остаточные содержания кальция и формы его нахождения. До сих пор ориентируются лишь на введенное количество кальция. Поэтому разработка методики оп-

ределения концентрации остаточного кальция в диапазоне 0,0001–0,004 % с погрешностью и результатами оперативного контроля является актуальной задачей.

Предложено три варианта определения кальция: методом спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения с органическим реагентом арсеназо М после полного отделения основы и методом АЭС-ИСП с частичным отделением железа, марганца и без отделения хрома. Показана возможность определения ионов кальция на уровне 0,0002 %.

Ниже приведена опробованная схема анализа.



ОБРАЗОВАНИЕ ТИРОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА(IV) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Д. В. Кузякин¹, С. Г. Безрядин¹, В. В. Чевела²,
В. Ю. Иванова², О. П. Айсувакова³, М. В. Петова¹

¹Оренбургский государственный аграрный университет,
Российская Федерация, 460014, г. Оренбург, ул. Челюскинцев, 18

²Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ,

Российская Федерация, 420008, Респ. Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

³Оренбургский государственный педагогический университет,

Российская Федерация, 460014, г. Оренбург, ул. Советская, 19

e-mail: sergbezryadin@mail.ru

В данной работе приведены результаты исследования особенностей образования комплексов титана(IV) с динатриевой солью 4,5-диоксибензол-1,3-дисульфокислоты – известным аналитическим реагентом тироном ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tir}$) – в водных растворах при соотношениях металл : лиганд, равных 1:1, 1:2, 1:3, в интервале значений pH 1–10,5. Концентрацию титана(IV) и тирона изменяли в пределах 0,0013–0,02 моль/л и 0,00137–0,021 моль/л соответственно. Спектры поглощения снимали при длине волны 410 нм с использованием кювет толщиной 1 мм (эталон – раствор тирона соответствующей концентрации).

Титан(IV) с тироном взаимодействуют уже в сильноокислой среде с образованием моноядерных комплексных форм различного состава и степени протонизации. Однако с высокозарядными катионами, такими как UO_2^{2+} , Th^{4+} , тирон может образовывать и полиядерные соединения [1]. Образование полиядерных форм в растворах оксикислот описано для титана(IV) и циркония(IV) [2–8]. Таким образом, можно предположить, что для титана с тироном возможно образование как моноядерных, так и полиядерных комплексных форм.

При обработке результатов спектрофотометрического титрования в сочетании с математическим моделированием равновесий (программа CPRESSP) для эквимольного соотношения нами обнаружены моноядерные формы состава $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Tir})]^{2+}$ (pH = 2,0), $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{Tir})]^{2-}$ (pH = 4,1), $[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{Tir})]^{3-}$ (pH = 7,4), преобладающие при pH 1,5–9. В щелочной области (при pH > 9) начинает нака-

пливаться димерный комплекс $[\text{Ti}_2(\text{OH})_7(\text{Ti}r)_2]^{7-}$, что согласуется с работами [3–6].

При избытке лиганда для тирона характерно образование хелатных моно-, бис- и трис-лигандных комплексных форм различного состава и степени депротонизации. Доминирующие формы: $[\text{Ti}(\text{HTi}r)(\text{Ti}r)]^3-$, $[\text{Ti}(\text{Ti}r)_2]^{4-}$, $[\text{Ti}(\text{HTi}r)_2(\text{Ti}r)]^{6-}$ – в кислой ($\text{pH} < 4$); $[\text{Ti}(\text{Ti}r)_3]^{8-}$, $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{Ti}r)_2]^{6-}$, $[\text{Ti}(\text{OH})(\text{Ti}r)_3]^{9-}$ – в нейтральной и щелочной областях ($\text{pH} = 4–10$).

Рассчитаны константы образования и доли накопления данных комплексных форм.

Литература

1. Sylwester E.R., Allen P.G., Dharmawardana U.R., Sutton M. // *Inorg. Chem.* 2001, 40, 12, 2835–2841.
2. Чевела В.В., Безрядин С.Г., Иванова В.Ю., Мухамедьярова Л.И., Григорьева Н.А., Залымов В.С., Смирнова Л.Г. // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки.* 2010, 152, 4, 249–255.
3. Ajsuvakova O.P., Bezryadin S.G., Chevella V.V., Ivanova V.Y., Kuzyakin D.V. // *Orient J Chem.* 2014, 30, 1435–1440.
4. Безрядин С.Г., Чевела В.В., Айсувакова О.П., Иванова В.Ю. // *Бутлер. сообщения.* 2013, 35, 8, 59–66.
5. Айсувакова О.П., Безрядин С.Г., Куликова Д.И., Чевела В.В., Иванова В.Ю. // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2014, 17, 13, 39–43.
6. Айсувакова О.П., Безрядин С.Г., Чевела В.В., Иванова В.Ю. // *Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи: тез. докл. Всерос. науч. конф., посвящ. 80-летию хим. фак. ИГУ. Иркутск, 23–26 мая 2013 г. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2013. С. 3–4.*
7. Безрядин С.Г., Чевела В.В., Нигмаджанова Л.И., Григорьева Н.А., Иванова В.Ю., Залымов В.С. // *Структура и динамика молекулярных систем: сб. ст. XVI Всерос. конф. Ч. 3. Йошкар-Ола: Марийский гос. техн. ун-т, 2009. С. 128–132.*
8. Безрядин С.Г., Чевела В.В., Н.А., Иванова В.Ю., Смирнова Л.Г., Шамов А.Г. // *Структура и динамика молекулярных систем: сб. ст. Вып. XI. Ч. 1. Казань: Казан. гос.ун-т им. В.И. Ульянова-Ленина, 2004. С. 398–400.*

**ЭКСТРАКЦИОННО–ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ(V)
С 2,6-ДИТИОЛ-4-трет-БУТИЛФЕНОЛОМ
И АМИНОФЕНОЛАМИ**

К. А. Кулиев

*Азербайджанский государственный педагогический университет,
Азербайджан, AZ1000, Баку, ул. Уз. Гаджибекова, 68*

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия ниобия(V) с 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенолом (ДТБФ) в присутствии аминфенолов (АФ). В качестве АФ использованы 2,6-бис-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ₁), 2,6-бис-(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ₂), 2,6-бис-(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ₃).

Ниобий с ДТБФ образует окрашенный комплекс, нерастворимый в неполярных органических растворителях. При изучении электромиграции данного комплекса в U-образной трубке наблюдалось движение окрашенных в желтый цвет ионов к положительному полюсу, на основании чего был сделан вывод о том, что окрашенный комплекс является анионом. При введении в систему АФ наблюдается экстракция анионного комплекса в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК). Наилучшими экстрагентами являются хлороформ, дихлорэтан и хлорбензол. Все дальнейшие исследования проводили с хлороформом. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,6–98,2 % ниобия в виде РЛК.

Установлено, что окрашенные в желтый цвет комплексы Nb(V)-ДТБФ-АФ образуются в интервале рН 3,3–4,7. При рН ≥ 8 экстракция РЛК ниобия(V) практически не наблюдается, что, видимо, связано с понижением степени протонизации АФ. С другой стороны, увеличивается концентрация в водном растворе неэкстрагирующегося комплекса $[Nb(OH)_3(ДТБФ)_2]^{4-}$, так как диссоциация ДТБФ по гидроксильной группе (рK₃ = 11,26) продолжает возрастать. РЛК ниобия(V) с ДТБФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а

после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 10 мин.

При взаимодействии ниобия(V) с ДТБФ и АФ образуется РЛК, окрашенные в желтый цвет. Максимальное светопоглощение комплексов наблюдается при 432–442 нм ($\Delta\lambda = 152\text{--}162$ нм). Молярные коэффициенты поглощения составляют $(2,92\text{--}3,12) \cdot 10^4$.

Соотношение Nb(V) : ДТБФ : АФ = 1 : 2 : 1. Константы устойчивости комплексов рассчитывали методом пересечения кривых: $\lg\beta = 7,9\text{--}8,2$. Было установлено, что Nb(V) в комплексах находится в гидролизованном состоянии, комплексообразующим ионом является $[\text{Nb}(\text{OH})_3]^{2+}$. При этом число протонов, вытесняемых им из одной молекулы ДТБФ, оказалось равным 2. Для экстрактов сохраняется закон Бера в пределах концентраций 0,05–3,4 мкг/мл. Уравнения градуировочных графиков: $y = 0,02 + 0,30x$, $y = 0,014 + 0,31x$ и $y = 0,018 + 0,33x$ соответственно для комплексов $[\text{Nb}(\text{OH})_3(\text{ДТБФ})_2](\text{АФ}_3\text{Н}_2)$, $[\text{Nb}(\text{OH})_3(\text{ДТБФ})_2](\text{АФ}_2\text{Н}_2)$ и $[\text{Nb}(\text{OH})_3(\text{ДТБФ})_2](\text{АФ}_1\text{Н}_2)$.

Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma = 1,08\text{--}1,12$).

Определению ниобия(V) не мешают любые количества щелочных и щелочно-земельных элементов. Мешающее влияние Mo(VI), Fe(III), Zr(IV), Ti(IV), V(V), Ta(V), Co(II) и Ni(II) устраняли применением экстракции, изменением pH среды или же с помощью маскирующих реагентов. Разработанная методика определения ниобия применена к анализу стали.

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА(V) С 2,6-ДИТИОЛ-4-трет- БУТИЛФЕНОЛОМ И АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

К. А. Кулиев

*Азербайджанский государственный педагогический университет,
Азербайджан, AZ1000, г. Баку, ул. Уз. Гаджибекова, 68*

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия тантала(V) с 2,6-дитиол-4-трет-бутилфенолом (ДТБФ) в присутствии ароматических аминов (Ам). Из ароматических аминов (Ам) использованы: анилин (Ан), N-метиланилин (мАн) и N,N-диметиланилин (дАн).

В работе использовали 0,01М раствор ДТБФ и Ам. Для создания необходимой кислотности растворов применяли 2М раствор HCl. Спектрофотометрические исследования окрашенных растворов проводили на КФК-2 и СФ-26 с толщиной поглощающего слоя $\lambda = 0,5$ и $1,0$ см соответственно. Измерение pH водной фазы выполняли на приборе И-120.2 со стеклянным электродом. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20.

Тантал с ДТБФ образует окрашенный комплекс, нерастворимый в неполярных органических растворителях. Заряд комплекса был установлен методом электромиграции ионов и по анионному обмену на анионообменнике ЭДЭ-10П. При изучении электромиграции данного комплекса, в U-образной трубке наблюдалось движение окрашенных в желтый цвет ионов к положительному полюсу, на основании чего был сделан вывод о том, что окрашенный комплекс является анионом. При определении знака заряда комплекса методом ионообменной хроматографии анионообменник ЭДЭ-10П полностью поглощает окрашенную часть раствора. Введением в систему ароматических аминов наблюдается экстракция анионного комплекса в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК).

При изучении взаимодействия между танталом(V) и ДТБФ в присутствии Ам установлено, что окрашенные в желтые цвета комплексы образуются в интервале $\text{pH}=1,5-5,5$ ($\text{pH}_{\text{opt}}=2,6-3,9$). При $\text{pH} \geq 7$ экстракция РЛК тантала(V) практически не наблюда-

ется, что видимо связано с увеличением концентрации свободных ароматических аминов. Наилучшими экстрагентами являются хлороформ, дихлорэтан и хлорбензол. Все дальнейшие исследования проводили с хлороформом. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,7–98,1 % тантала в виде РЛК.

При взаимодействии тантала(V) с ДТБФ и Ам образуется РЛК, окрашенные в желтый цвет. Максимальное светопоглощение наблюдается при 424–433 нм. Комплексообразование сопровождается батохромным сдвигом на 144–153 нм, так как хлороформный раствор ДТБФ максимально поглощает при 280 нм. Молярные коэффициенты поглощения составляют $(2,65–2,86) \cdot 10^4$. РЛК тантала(V) с ДТБФ и Ам устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 10 мин.

Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода. Соотношение $Ta(V) : ДТБФ : Ам = 1 : 2 : 2$. Константы устойчивости комплексов рассчитывали методом пересечения кривых: $\lg \beta = 6,8–7,1$. Было установлено что $Ta(V)$ в комплексах находится в гидролизованном состоянии, комплексообразующим ионом является $[Ta(OH)_3]^{2+}$.

Для экстрактов сохраняется закон Бера в пределах концентраций 0,05–3,6 мкг/мл. Уравнение градуировочных графиков: $y = 0,017 + 0,140x$, $y = 0,022 + 0,145x$ и $y = 0,018 + 0,150x$ соответственно для комплексов $[Ta(OH)_3(ДТБФ)_2](AnH)_2$, $[Ta(OH)_3(ДТБФ)_2](mAnH)_2$ и $[Ta(OH)_3(ДТБФ)_2](dAnH)_2$.

Определению тантала(V) не мешают любые количества щелочных и щелочноземельных элементов. Мешающее влияние $Mo(VI)$, $W(VI)$, $Fe(III)$, $Zr(IV)$, $Ti(IV)$, $Nb(V)$, $V(V)$, $Co(II)$ и $Ni(II)$ устраняли применением экстракции, изменением pH среды или же с помощью маскирующих реагентов. Разработанные методики определения тантала применены к анализу стали.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ Sm–(Ca,Sr)–Co–O

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

*Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: anastasia_maklakova@mail.ru*

Перовскитоподобные оксиды $ABO_{3-\delta}$, содержащие в узлах А лантаноид, частично замещённый на щелочноземельный металл А'; в узлах В – атомы 3d-металла (Mn, Fe, Co), являются перспективными материалами для использования в качестве электродов высокотемпературных топливных элементов, кислородных датчиков, катализаторов дожигания выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, кислородных мембран, магниторезисторов. Для успешной эксплуатации этих соединений необходимы знания условий их получения, границ существования, кристаллической структуры, зависимости физико-химических свойств от внешних термодинамических условий (температуры, давления кислорода). Поэтому целью данной работы явились изучение фазовых равновесий и определение кристаллической структуры и физико-химических свойств индивидуальных соединений, образующихся в системах Sm–(Ca, Sr)–Co–O.

Синтез образцов проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Заключительный отжиг проводили при 1100 °С на воздухе в течение 120–240 ч с промежуточными перетираниями и последующим медленным охлаждением или закалкой на комнатную температуру в зависимости от поставленных условий. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программ «CeIRef 4.0», уточнение полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Величину содержания кислорода однофазных оксидов определяли методами термогравиметрического анализа и окислительно-восстановительного титрования.

Система Sm-Ca-Co-O. Согласно рентгенографическим данным, в системе Sm-Ca-Co-O при 1100 °С на воздухе образуется ряд твердых растворов $\text{Ca}_{3-y}\text{Sm}_y\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ с областью гомогенности $0,6 \leq y \leq 0,7$. Рентгенограммы полученных оксидов были проиндексированы в рамках ромбоэдрической элементарной ячейки (пр.гр. $R\bar{3}C$). Для всех однофазных оксидов рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов.

В порядке изучения влияния допанта на стабильность соединения со структурой шпинели Sm_2CoO_4 было подтверждено образование сложного оксида $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$ со структурой типа K_2NiF_4 . Кристаллическая структура данного соединения была описана в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы $I4/mmm$.

Согласно результатам ТГА и дихроматометрического титрования, содержание кислорода в образце $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$ составляет $(4-\delta)=3,95 \pm 0,05$, а в $\text{Ca}_{2,3}\text{Sm}_{0,7}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ – $(6-\delta)=5,88 \pm 0,05$ во всем изученном интервале температур.

Система Sm-Sr-Co-O. Установлено, что на воздухе в системе Sm-Sr-Co-O образуются два типа твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0,05 \leq x \leq 0,50$) и $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4\pm\delta}$ ($0,9 \leq y \leq 1,3$). Рентгенограммы всех однофазных оксидов удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы $I4/mmm$. Установлено, что при увеличении концентрации ионов самария наблюдается уменьшение параметров и объема элементарной ячейки сложных оксидов, что связано с размерными эффектами.

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

По результатам РФА построены изобарно-изотермические разрезы диаграмм фазового состояния систем Sm-Ca-Co-O и Sm-Sr-Co-O при температуре 1100 °С на воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 а.

ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ 8-МЕРКАПТОХИНОЛИНА В ТИТРИМЕТРИИ СУЛЬФИДОБРАЗУЮЩИХ ИОНОВ

**Т. С. Малюкова, В. К. Чеботарёв, А. Е. Пасека, Р. А. Терентьев,
А. Е. Пяткова, А. О. Питайкина**

*Алтайский государственный университет,
Российская Федерация, 656049, г. Барнаул, просп. Ленина, 61
e-mail: paseka@mc.asu.ru*

8-меркаптохинолин или тиооксин – гетероциклическое ароматическое соединение, в положении 8 содержащее тиольную группу, взаимодействующую с сульфидобразующими ионами с образованием малорастворимых внутрикмоплексных соединений (в.к.с.). Известно о взаимодействии тиооксина с 18 ионами: Tl^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , VO^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , MoO_2^{2+} , Ro^{2+} , Pd^{2+} , WO_2^{2+} , Ir^{2+} , Pt^{2+} [1]. В литературе известны значения 14 ионных произведений, позволяющих обосновать возможность использования 8-меркаптохинолина в титровании сульфидобразующих ионов [2].

Теоретически обоснована возможность титрования индивидуальных ионов металлов 8-меркаптохинолином по значениям степеней протекания индивидуальных реакций (СП), рассчитанных по уравнению Чеботарева и Краева:

$$СП = 100 - S_{MA_m} \cdot (m \cdot C_{M^{m+}} + C_{A^-}) \cdot C_{M^{m+}}^{-1} \cdot C_{A^-}^{-1} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $\sqrt[m+]{ИП_{MA_m}/m^m} = S_{MA_m}$ – ионная растворимость образующихся в.к.с.; ИП – ионные произведения образующихся в.к.с; $C_{M^{m+}}$, C_{A^-} – исходные концентрации ионов, моль/л [3]. Уравнение (1) применимо к реакциям осаждения: $M^m + mA \rightleftharpoons MA_m \downarrow$ (где $A^- = C_9H_6NS^-$). Погрешность определения объемов титранта в точках эквивалентности при титровании индивидуальных ионов лимитирована значением $СП_{пор} = 99,80\%$ и составляет меньше 1,0 %. При этом вблизи точки эквивалентности (т.э.) возникают достаточные по величине скачки на кривых титрования.

Для прогноза индивидуальных титрований тиюоксином по уравнению (1) рассчитаны СП реакций различных катионов (табл.).

Таблица

ИП и СП реакций различных катионов с тиюоксинат-ионами ($C_{M^{n+}} = C_{A^-} = 0,1000$ моль/л; *СП>99,995≈100,0 %)

Опред. ион	Au⁺	Au³⁺	Hg²⁺	Pd²⁺	Ag⁺	Cu²⁺	MoO₂²⁺
рИП _{МА} _т	32,58	90,46	48,75	47,36	21,18	36,87	32,08
СП, %	100,0*	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Опред. ион	Fe²⁺	In³⁺	Fe³⁺	Cd²⁺	GaCH₃COO²⁺	Zn²⁺	VO²⁺
рИП _{МА} _т	30,73	44,23	42,68	28,26	28,19	28,03	26,1
СП, %	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Все СП близки к 100,0 % (табл.), т.е. по прогнозу все ионы будут определяться количественно и с погрешностями до 1,0 %. Для проведения потенциометрических титрований сульфидобразующих ионов 8-меркаптохинолином спрогнозирован выбор индикаторных электродов. Это электроды из Hg, Ag, Au, Pd, так как их ионы образуют наиболее прочные соединения с тиюоксином (табл.). При определении одноимённых ионов эти электроды до т.э. действуют как электроды I рода, при определении чужих ионов относительно материала электродов до т.э. возникает электрохимическая система электрода III рода [4]. При определении одноимённых и чужих ионов за т.э. возникает электрохимическая система электрода II-го рода, т.е. происходит смена электродных реакций.

Проведено потенциометрическое титрование ионов Ni²⁺ 8-меркаптохинолином в тартратно-аммиачной среде на электродах из серебра и ртути и выявлены оптимальные условия их определения.

Литература

1. Банковский Ю.А. Химия внутрикомплексных соединений меркаптохинолина и его производных. Рига, 1978. 448 с.
2. Величко В.В., Супрунович В.И., Усатенко Ю.И. // Журн. неорган. химии. 1974, 19, 4, 1004–1008.
3. Chebotarev V.K., Kraev Y.K., Voroncina I.V. et al. // Talanta. Elsevier. 1998, 47, 1043–1051.
4. Чеботарев В.К., Пасека А.Е., Терентьев Р.А. // Изв. АлтГУ. 2010, 3/2, 178–183.

КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ СРЕДСТВ ДЛЯ НОРМАЛЬНОЙ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ И ЛЕЧЕНИЯ ЗАБОЛЕВАНИЙ ЧЕЛОВЕКА

**А. Д. Непомнящих, К. А. Михайлова, Е. А. Нижельская,
А. Ю. Катаева, Г. Н. Королева**

*Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126*

Среди факторов, имеющих важнейшее значение для поддержания здоровья, работоспособности и активного долголетия, особая роль принадлежит полноценному и регулярному снабжению организма человека всеми необходимыми микронутриентами, биологически активными компонентами, микро- и макроэлементами.

Дефицит витаминов, макро- и микроэлементов, характерный для большого числа здоровых людей, усугубляется при любых заболеваниях, особенно при болезнях желудочно-кишечного тракта, печени и почек, при которых имеет место нарушение всасывания и утилизации микронутриентов. Недостаток витаминов обнаруживается не только весной, но и в летне-осенний – наиболее удачный период года и, таким образом, является постоянно действующим неблагоприятным фактором. Населению в связи с дефицитом жизненно необходимых веществ, соответствующие органы здравоохранения рекомендуют круглый год употреблять поливитамины и БАД. Существует необходимость контроля состава микронутриентов и биологически-активных добавок, а также средств для лечения заболеваний.

Целью данной работы явилось: 1) идентификация водо- и жирорастворимых витаминов в ряде препаратов, распространяемых аптечной сетью в качестве поливитаминов и БАД; 2) оценка их содержания в указанных препаратах методом ВЭЖХ; 3) оценка содержания натрия и цинка как представителей макро- и микроэлементов; 4) анализ фармацевтических препаратов с целью идентификации и оценки содержания в них активных лекарственных форм и некоторых примесей.

Методом ВЭЖХ в ряде поливитаминов (компливит, алфавит, ундевид) идентифицированы водорастворимые (витамин С, вита-

мины группы В: В1, В2, В6) и жирорастворимые (А, Д, Е) витамины, определено их содержание

Методом эмиссионной фотометрии пламени установлено, что все витаминные комплексы и лекарственные препараты содержат натрий, который является жизненно важным макроэлементом, поскольку участвует во всех осмотических процессах организма. Натрий не относится к токсичным элементам, но летальной дозой считается 8,2 г на килограмм веса. Как недостаток, так и избыток его, вреден для человека. Суточная норма натрия составляет 4–6 г. Содержание его в анализируемых препаратах колеблется от 0,2 до 1,7 мг/табл.

В организме взрослого человека содержится 2–3 г цинка. Его относят к минеральным антиоксидантам, он участвует в построении многих ферментов. С пищей человек должен получать 15 мг/сут цинка. Поскольку недостаток или его избыток оказывает отрицательное влияние на функции сердца и крови, необходим контроль его содержания в различных БАД. Методом электротермической ААС оценено количество цинка в ряде БАД, которое не превышает суточной нормы.

Фармацевтические препараты, используемые для лечения заболеваний, часто не соответствуют стандартам и могут принести серьезный вред человеку. Необходим контроль их состава.

Проанализированы фармацевтические препараты, применяемые для лечения простудных заболеваний (ринза, аскофен, панадол, антигриппин, колдрекс), в которых оценено содержание парацетамола, кофеина, ацетилсалициловой кислоты методом ВЭЖХ. Установлено, что найденные количества удовлетворительно согласуются с аннотационным содержанием.

При синтезе некоторых фармацевтических препаратов используется фенол, который по действию на организм человека относят к числу нервнопротоплазматических ядов, поэтому необходим контроль его остаточного содержания. Проанализировано девять образцов аспирина различных фирм производителей на содержание в них фенола. Последний был обнаружен только в одном препарате: «Мосхимфармпрепараты им. Н.А.Семашко», но его содержание не превышает предельно допустимую концентрацию (0,001 мг/л).

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Т. Д. Никулина, И. Б. Богатова

*Волжский университет им. В.Н. Татищева,
Российская Федерация, 445020, г. Тольятти, ул. Ленинградская, 16
e-mail: dekf@vuit.ru*

Для удаления ржавчины с поверхности металла в травильные растворы вводят специальную добавку – ингибитор коррозии, которая замедляет разрушение металла, не мешая при этом растворяться продуктам коррозии – оксидам и гидроксидам, поэтому выбор ингибиторов коррозии и оценка их эффективности являются важными и актуальными.

Цель исследования: изучение эффективности ингибиторов коррозии из растений.

Задачи исследования:

- изучение процесса коррозии металлов;
- получение ингибиторов коррозии из растительного сырья;
- очистка металлов от продуктов коррозии;
- оценка эффективности растительных ингибиторов коррозии.

Ингибиторами коррозии (ИК) называют химические соединения, которые, присутствуя в коррозионной системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента. К ингибиторам причисляют вещества, снижающие активность коррозионной среды или создающие на поверхности металла защитные пленки, являющиеся продуктом взаимодействия ингибитора с раствором, металлом или продуктом его коррозии (кроющие ингибиторы). В качестве ингибиторов коррозии возможно использование экстрактов дикорастущих растений: чистотела, хохлатки, дымянки, алтея лекарственного, тысячелистника. Полученные растворы содержат вещества, которые защищают металлическую поверхность от воздействия кислоты – это комплекс соединений – алкалоиды, полисахариды, белки, слизистые и дубильные вещества. Все эти вещества, обладают способностью адсорбироваться на металле и

закрепляться, тем самым, препятствуя прямому контакту металла с кислотой, с ржавчиной они не соединяются.

Для получения травильного раствора в качестве антикоррозионной добавки нами использованы экстракты следующих дикорастущих растений: чистотела, алтея лекарственного, тысячелистника. Нами приготовлены составы травильных растворов с разным содержанием насыщенных растительных экстрактов и определена убыль металлических образцов во времени.

Эксперимент показал, что все травильные растворы обладают высокой ингибирующей способностью. Результаты представлены в таблице (табл.).

Таблица

Оценка ингибирующей способности растительных экстрактов

Ингибитор		Состав травильного раствора (насыщенный раствор экстракта в 5% соляной кислоте, конц. раствор соляной кислоты, дистил. вода) % масс.	Уменьшение массы металла, %		
			Время испытаний		
			24 ч	96 ч	168 ч
Экстракт на основе тысячелистника	крепкий	2,82 : 26,80 : 70,38	0,11	3	16,1
	слабый	5,44 : 12,95 : 81,61	0,16	2	6,9
Экстракт на основе чистотела	крепкий	2,82 : 26,80 : 70,38	0,1	2,2	14,4
	слабый	5,44 : 12,95 : 81,61	0,13	1,2	4,2
Экстракт на основе корня алтея	крепкий	2,82 : 26,80 : 70,38	0,12	1,3	5,9
	слабый	5,44 : 12,95 : 81,61	0,15	3,3	15,6

В ходе данной исследовательской работы изучен процесс коррозии металла, получены ингибиторы коррозии из растительного сырья – чистотела, корней алтея, тысячелистника. Установлено, что максимальной ингибирующей способностью в составе травильного раствора обладает экстракт Чистотела, убыль металлического образца по истечению 168 ч составила для слабого раствора – 4,2 %, для крепкого раствора – 14,4 %.

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ВЫПОЛНЕНИЯ МЕТОДИКИ ДУГОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В РАСТЕНИЯХ

Д. В. Подшивалова¹, И. Е. Васильева²

¹ *Иркутский государственный университет,*

Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126

² *Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,*

Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а

e-mail: dahana93-18@mail.ru

Растения занимают особое место в биосфере. Хозяйственная деятельность человека нередко приводит к неблагоприятным воздействиям на состояние окружающей среды, приводя к изменению микроэлементного состава растений. Поэтому проведение экологического контроля предусматривает анализ объектов растительного происхождения, а разработка простых и экспрессных методик одновременного определения микроэлементов в растениях является актуальной аналитической задачей. Атомно-эмиссионный анализ с дуговым разрядом широко используется для определения малых содержаний элементов в порошках неорганического состава, но при разработке методик анализа растений требует учёта особенностей биологических объектов. Преимуществами данного метода является возможность одновременного определения большего числа элементов и простота выполнения анализа.

Целью работы было изучение условий определения микроэлементов при разработке методики атомно-эмиссионного анализа объектов растительного происхождения. Для этого после освоения компьютеризированного спектрального комплекса были выполнены эксперименты по получению спектров государственных стандартных образцов (ГСО) состава растений в различных режимах.

Исследование проводилось на комплексе, включающем в себя дифракционный спектрограф ДФС – 458С (НПО «КОМЗ», Казань), генератор тока «Везувий», многоканальный анализатор МАЭС на основе фотодиодных линеек и программное обеспечение «Атом» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск) [1].

Использовали вертикальную дугу постоянного тока с различными вариантами ступенчатого изменения силы тока (табл.) при

изменении режимов регистрации спектров Нижний электрод (анод) в форме «рюмки» имел следующие параметры: длина 32 мм; глубина 4,9 мм; диаметр внешний 5,9 мм; диаметр внутренний 4 мм; толщина стенки 0,95 мм. Верхний электрод, заточенный на плоскость, имел длину 65 мм и диаметр 6,9 мм. Регистрацию спектров проводили для двух режимов МАЭС. Образцы ГСО состава листа березы ЛБ-1, травосмеси Тр-1 и элодеи канадской ЭК-1 [2] разбавляли графитовым порошком (марка осч) в соотношениях 1:1, 1:2, 1:3 и анализировали навески 20 и 30 мг.

Таблица

Условия режимов съемки

Режим	1	2	3	4
Время базовой экспозиции, мс	100	250	100	250
Время полной экспозиции, с	105		105	
Количество ступеней	3		2	
Длительность ступеней	35; 35; 35		35; 70	
Сила тока, А	10; 12; 15		10; 15	
Масса навески, мг	20; 30		20; 30	

Кривые испарения-возбуждения по полученным спектрам выгорания (7 с – одного спектра) были построены для выбранных аналитических линий биофильных (Ca, Mg, Na, Mn, Si, P, B, Cu) и токсичных (Al и Pb) элементов. Для изученных режимов построены градуировочные графики, и в ПО «Атом» рассчитаны их статистические характеристики. Полученные результаты использованы для выбора оптимальных условий получения и регистрации спектров в методике атомно-эмиссионного определения микроэлементов в растениях.

Литература

1. ВМК-Оптоэлектроника [Электронный ресурс]. URL: <http://www.vmk.ru> (дата обращения: 30.11.2014).
2. Каталог стандартных образцов. Сайт ИГХ СО РАН [Электронный ресурс]. URL <http://www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html> (дата обращения 30.11.2014).

АДСОРБЦИЯ КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ КОЖЕВЕННЫМИ ОТХОДАМИ

А. В. Сазонова, М. М. Афанасьева

*Юго-Западный государственный университет,
Российская Федерация, 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94
e-mail: ginger313@mail.ru*

В настоящее время одним из способов утилизации отходов промышленных предприятий является использование их в качестве сорбентов для очистки сточных вод от загрязняющих веществ.

В ряде работ [1; 2] для осуществления очистки от красителей предлагается использовать отходы сахарного производства.

Целью данной работы является изучение адсорбции катионных красителей отходами кожевенного производства.

Кожевенная стружка представляет собой небольшие чешуйки, которые получают в ходе выделки кожи. В первую очередь кожевенная стружка используется в производстве кожзаменителей, но значительная её часть остается не востребованной. В качестве сорбента использовали кожевенную стружку с размером частиц от 0,2 до 2,0 мм.

В работе использован метод одноступенчатой статической сорбции, которую проводили из сточных вод, полученных при крашении хлопчатобумажной ткани (при модуле ванны 50). Кроме основного красителя в красильном растворе содержатся необходимые добавки (Na_2CO_3 – 2 %; Na_2SO_4 – 20 % от массы материала). Изучение влияния массы кожевенной стружки на процесс сорбции проводили, добавляя к раствору красителя ($V = 20$ мл) навески сорбента (от 0,1 г до 2,5 г). Время контакта сорбента с раствором составляло 30 мин. Концентрацию катионного розового определяли при 520 нм, катионного синего 2К – 610 нм. Степень сорбции (S , %) рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{(C_0 - C_{\text{ост}}) \cdot 100\%}{C_0}$$

где C_0 – исходная концентрация, г/л; $C_{\text{ост}}$ – остаточная концентрация, г/л.

Данные, полученные при изучении влияние массы кожевенной стружки на степень сорбции катионных красителей из сточных вод, представлены в табл.

Таблица
Влияние массы кожевенной стружки на степень сорбции катионных красителей из сточных вод

Масса сорбента, г	Катионный розовый 2С	Катионный синий 2К	Многокомпонентная ванна
0,1	47,7	87,0	16,8
0,5	48,0	87,2	20,6
1	53,6	87,6	23,1
1,5	56,3	87,8	24,6
2	57,8	88,8	25,6
2,5	63,2	90,2	35,8

Из данных, приведенных в табл., видно, что большая часть катионных красителей сорбируется 0,1 г. кожевенной стружки: для розового 2С – 47,7 %, для синего 2К – 87,0 %. При дальнейшем увеличении массы сорбента (в 25 раз) степень сорбции изменяется незначительно: для розового 2С – на 15,5 %, для синего 2К – на 3,2 %. Краситель катионный синий 2К имеет большую степень сорбции (до 90,2 %), чем катионный розовый 2С (63,2 %). Вероятно, краситель катионный синий 2К обладает лучшим сродством к поверхности кожевенной стружки, чем катионный розовый 2С. При сорбции из многокомпонентной ванны (смесь двух красителей) видно, что степень сорбции катионных красителей кожевенной стружкой уменьшается в 2–3 раза. При увеличении массы сорбента с 0,1 г до 2,5 г степень сорбции увеличивается в 2 раза. Очевидно, что сорбция из многокомпонентных сточных вод затруднена взаимодействием красителей друг с другом.

Литература

1. Солдаткина Л.М., Сагайдак Е.В., Менчук В.В. // Химия и технология воды. 2009, 31, 4, 417–426.
2. Сазонова А.В. // Изв. Юго-Запад. гос. ун-та. 2012, 1, Ч. 1, 236–241.

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ДОБАВКИ С ПОСЛЕДУЮЩИМ РАЗБАВЛЕНИЕМ

Р. В. Селезнев, Г. Я. Кантор, И. В. Рогозин

*Вятский государственный гуманитарный университет,
Российская Федерация, 61002, г. Киров, ул. Красноармейская, 26
e-mail: romanseleznev@gmail.com*

Традиционный подход в потенциометрическом измерении концентраций ионов в природной воде сводится к калибровке ион-селективного электрода (ИСЭ) внешними стандартными растворами с последующим измерением электродного потенциала в анализируемом растворе и нахождением концентрации иона по калибровочной кривой. Однако такой подход отличается рядом недостатков, самые важные из которых – наличие неизвестной систематической погрешности из-за присутствия в пробе посторонних ионов (матрицы) и длительный выход ИСЭ на равновесное состояние.

Систематическую погрешность нельзя уменьшить, увеличив количество параллельных измерений, однако известным способом является метод добавок, который применяется, в том числе, совместно с методом разбавлений [1]. Его смысл заключается в градуировке ионселективного электрода растворами, содержащими матрицу пробы. В работе [2] подробно рассмотрено применение метода добавок-разбавлений при потенциометрическом определении нитрат-ионов в природной воде.

Для измерений предлагается схема автоматического иономера (рис.). Конструкция прибора состоит из шаговых двигателей (2), управляемых программируемыми контроллерами (1). К валам двигателей при помощи муфт (3) крепятся ходовые винты (4), соединенные с поршнями (6), перемещающимися внутри цилиндров (5).

Емкости (12) наполняются необходимыми растворами. При помощи трехходового (9) и пятиходового (8) производится выбор растворов и их направление движения в шприц или в смеситель (10), из которого уже разбавленная проба или проба с добавкой

поступают в электрохимическую ячейку (11). Ячейка содержит отверстия для электродов и слива.

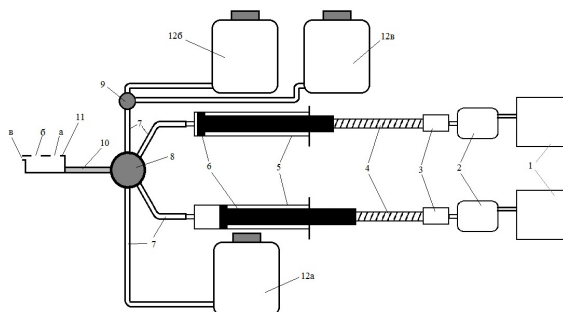


Рис. Схема авторского прибора

Задавая разную скорость шаговых двигателей у каждого насоса при помощи ПК, можно регулировать скорость потока каждого раствора и тем самым устанавливать требуемую концентрацию или коэффициент разбавления раствора на выходе. Направив поток в электрохимическую ячейку небольшого объема (1–3 мл), можно, не вынимая электроды из раствора, измерять величину электродного потенциала.

Электроды подключаются к милливольтметру, соединенному с компьютером. Программой-самописцем записывается временной ряд значений электродного потенциала. Полученные кривые подвергаются математической обработке и экстраполируются до равновесного значения потенциала, что сокращает время анализа.

Литература

1. Камман К. Работа с ионселективными электродами. М.: Мир, 1980. 285 с.
2. Селезнев Р.В., Кантор Г.Я. // Теорет. и прикл. экология. 2013, 2, 45–49.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕЛЕНА В РАСТВОРЕ СЕЛЕНИСТОЙ КИСЛОТЫ

Ю. А. Солдатова, Г. Б. Недвецкая

*Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1
e-mail: Djulia.soldatowa2015@yandex.ru*

Высокие требования к контролю содержания Se в лекарственных препаратах обусловлены узким интервалом допустимого и достаточного уровня потребления этого микроэлемента человеком, составляющим 50–200 мкг/день. Как правило, при разработке методик стандартным раствором является раствор селенистой (H_2SeO_3) кислоты, полученный растворением элементарного селена в концентрированной азотной кислоте.

Целью работы стало изучение возможности количественного потенциометрического определения селена в стандартных растворах H_2SeO_3 в среде ацетон-вода, исследование кислотно-основных равновесий селенистой кислоты в среде выбранного растворителя.

Работу выполняли на рН-метре «Эксперт-001». Установлены среда и титрант для потенциометрического титрования селенистой кислоты. Из кривых титрования определены константы диссоциации (pK_A) азотной и селенистой кислот в среде ацетон-вода(9:1).

Таблица

Константы диссоциации азотной и селенистой кислот
в среде ацетон-вода (9:1)

Кислота	$pK_A(H_2O)$	$pK_A \pm pK_A(\text{ац. вода})$	V, %
HNO_3	-1,43	$3,7 \pm 0,14$	1,4
H_2SeO_3	I ст.	2,75	2,9
	II ст.	8,5	1,1

Показана возможность потенциометрического определения Se в растворах проб селенистой кислоты в выбранном растворителе. Определение характеризуется высокой внутрилабораторной прецизионностью, коэффициент вариации находится в пределах от 2,6–8,9%. Правильность оценена сравнением результатов анализа проб растворов с контрольной йодометрической методикой.

ДУГОВОЙ ЭМИССИОННЫЙ МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ГУБНОЙ ПОМАДЫ

А. Д. Тимофеева, С. С. Савинов, А. И. Дробышев

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Российская Федерация, 198504, г. Санкт-Петербург,
Петергоф, Университетский просп., 26
e-mail: timofeeva_aleksa@bk.ru*

Одним из самых востребованных косметических продуктов является губная помада. Известно, что в течение дня с губ в желудочно-кишечный тракт попадает до 24 мг губной помады. Кроме этого, некоторые ее компоненты способны впитываться в организм человека и через кожу. В настоящее время уже известно о наличии в помаде низких содержаний таких металлов, как Pb, Cd, Cr, Mn, Ti, Al, Co и Zn. Учитывая, что тяжелые металлы имеют склонность к накоплению в организме, встает вопрос о контроле их содержания (особенно ксенобиотиков, поскольку они оказывают пагубное влияние на здоровье). Например, с повышенным содержанием в организме Pb связаны гипертония, преждевременные роды, анемия и бесплодие. Контакт кожи с соединениями Cr может привести к появлению на ней язв. Чрезмерное накопление Cd приводит к патологическим изменениям органов сердечно-сосудистой и костной систем. Повышенное содержание Al в организме возбуждает образование раковых опухолей. Таким образом, губная помада является потенциальным источником накопления в организме человека элементов, оказывающих уничтожающее воздействие на состояние здоровья. В связи с этим определение содержания ее микроэлементного состава уже сейчас входит в область интересов не только органов контроля качества продукции, но и медицины.

Такие высокочувствительные методы, как атомно-абсорбционный анализ с электротермической атомизацией, атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой требуют сложной пробоподготовки, включающей минерализацию образцов. Данная стадия не только увеличивает время анализа, но и способна привести к ошибкам

определения, обусловленные неполнотой выделения аналитов, примесями, находящимися в реагентах, и/или потерями определяемых элементов в процессе пробоподготовки. Альтернативой может являться атомно-эмиссионный анализ с возбуждением спектра сухого остатка пробы с торца угольного электрода в дуге переменного тока. Данный метод, хотя и требует перевода образца в жидкую форму, не столь чувствителен к матричным эффектам и поэтому допускает использование упрощенного способа разложения проб.

Целью данной работы являлось: сравнение различных методик минерализации образцов губных помад, выбор и оптимизация наиболее простой и эффективной из них, разработка способа пробоподготовки, не включающего стадию мокрого озоления. Итоговая методика была применена для определения присутствующих в помаде элементов (в том числе тяжелых металлов) с использованием градуировки, построенной по водным стандартным образцам. По полученным результатам проведен сравнительный микроэлементный анализ губных помад в зависимости от типа, цвета, цены и страны происхождения.

Часть исследований была выполнена с использованием оборудования Ресурсного образовательного центра по направлению химия Санкт-Петербургского государственного университета.

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВИН В ДУГЕ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

А. Д. Титова, С. С. Савинов, А. И. Дробышев

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Российская Федерация, 198504, г. Санкт-Петербург,
Петергоф, Университетский просп., 26
e-mail: s.sergei.s@mail.ru*

Использование при производстве вина большого разнообразия различных сортов винограда и процедур его переработки привело к увеличению числа предлагаемого на рынке ассортимента винодельческой продукции, что значительно расширило границы выбора напитка для потребителя. В связи с этим, широкое применение находят ускоренные технологии производства вин и использование различных пищевых добавок, что приводит к нарушению качества и натуральности получаемой продукции. Поэтому контроль подлинности и выявление объектов фальсификации винодельческой продукции являются актуальной задачей. Кроме этого, в случае загрязнения почв и/или использования некачественных удобрений вино может стать источником экотоксикантов (в том числе тяжелых металлов), что обуславливает необходимость контроля качества продукции.

Проблема идентификации вин по региональному признаку сводится к установлению связи компонентного состава вин и почв, соответствующих географическому месту произрастания винограда. Маркерами региональной принадлежности могут выступать те компоненты, содержание которых в винах практически не меняется в процессе производства напитка. Для решения указанных задач необходимы методики определения как органических соединений, так и микроэлементов, входящих в состав вин. Содержание микроэлементов зависит от сорта винограда, степени зрелости, места его произрастания, агротехники, а также технологии переработки. Так, например, концентрации Pb, Cd, Zn, Cr, Ni являются показателями экологической безопасности; содержания В, Mn, Ba, Co, Ti, V характеризуют региональную принадлежность вин; содержания Na, K, Mg, Ca отражают процессы технологического производства.

Поскольку некоторые из указанных элементов содержатся в винах в концентрациях менее 0,1 мг/л, для анализа необходимо использовать чувствительный метод. Для этого был выбран способ атомно-эмиссионного определения элементов с возбуждением спектра сухого остатка пробы с торца угольного электрода в дуге переменного тока. К достоинствам данного способа относится, в том числе, отсутствие стадии минерализации пробы, что было использовано, в частности, в нашей лаборатории при анализе биологических жидкостей.

Целями работы являлись: оптимизация способа пробоотбора, исследование влияния условий хранения отобранных образцов вин на их микроэлементный состав, сравнительный качественный и количественный анализ серии образцов и изыскание элементов-маркеров для определения подлинности и идентификации региональной принадлежности вин.

Часть исследований была выполнена с использованием оборудования Ресурсного образовательного центра по направлению химия Санкт-Петербургского государственного университета.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФОСФАТА ОЛОВА(+4)

Н. А. Урнышева, Е. Ю. Кунц, Л. М. Димова

*Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1
e-mail: elpis-1993@mail.ru*

Достаточно эффективное и всегда привлекающее к себе внимание направление – химия ионообменных материалов, постоянно и непрерывно предлагает новые, все более совершенные сорбенты для очистки различных объектов.

Целью данной работы является изучение ионообменных свойств фосфата олова(+4), модифицированного в процессе сорбции.

Для достижения указанной цели нами были изучены сорбционные свойства аморфного фосфата олова(+4), модифицированного лимонной, фталевой, щавелевой и янтарной кислотами различной концентрации. Результаты исследования представлены в табл.

Таблица

Результаты сорбции на щелочные металлы

Сорбент	С мод., моль	E_{Na^+} , %	E_{K^+} , %	E_{Li^+} , %	E_{Rb^+} , %
0*	-	27	64	3	86
Фталевая кислота					
1	0,05	27	64	1	88
2	0,10	30	86	2	98
3	0,25	29	67	1	83
4	0,75	28	76	3	92
Янтарная кислота					
5	0,05	30	83	12	87
6	0,10	26	82	8	82
7	0,25	29	64	5	75
8	0,75	31	71	2	77
Лимонная кислота					
9	0,05	28	82	1	95
10	0,10	30	66	3	87
11	0,25	32	70	4	90
12	0,75	40	87	7	99

Продолжение табл.

	Щавелевая кислота				
13	0,05	34	87	4	98
14	0,10	35	83	5	98
15	0,25	31	83	6	98
16	0,75	65	90	8	100

*Сорбент получен без модификатора.

Исходя из данных, представленных в таблице, можно видеть, что при введении модификаторов различной концентрации наблюдаются следующие ряды селективности для фталевой, лимонной и щавелевой кислот: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+$, а для янтарной кислоты $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ \sim \text{Rb}^+$.

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СЕРЕБРА С *бета*-ДИКЕТОНАТАМИ И ДИАМИНАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

И. С. Федосеев^{1,2}, Е. С. Викулова¹, И. Ю. Ильин¹,
А. И. Смоленцев^{1,2}

¹ Институт неорганической химии СО РАН,
Российская Федерация, 633090, г. Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, 3

² Новосибирский государственный университет,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2
e-mail: jean.fedoseev@icloud.com

Серебро обладает наименьшим среди металлов удельным сопротивлением, благодаря чему является одним из наиболее востребованных материалов для микроэлектроники. Тонкие пленки и наночастицы металлического серебра широко применяются в фотонике, плазмонике, катализе и других областях. Перспективным в настоящее время является также использование серебра в качестве допанта палладиевых мембран для получения сверхчистого водорода.

Одним из наиболее эффективных способов формирования металлических структур на объектах различной формы является химическое осаждение из газовой фазы (MOCVD). Поскольку состав, структура, морфология, а, следовательно, и физико-химические свойства покрытия в значительной мере определяются свойствами соединения-предшественника, поиск и подбор подходящих предшественников являются важной и востребованной задачей.

В настоящей работе в качестве предшественников для получения серебряных тонких пленок предложены разнолигандные комплексы серебра с β -дикетонатами (1,1,1,5,5,5-гексафторпентандион-2,4-ат (hfac) и 1,1,1-трифтор-5,5-диметилгександион-2,4-ат (ptac)) и диаминами (тетраметилэтилендиамин (tmeda), 2,2'-дипиридил (bipy), 1,10-фенантролин (phen)). Непосредственно β -дикетонаты серебра малоприспособны для этих целей, так как обладают низкой летучестью вследствие полимерного строения.

Синтез целевых комплексов осуществляли посредством взаимодействия β -дикетоната серебра (индивидуального соединения или генерируемого *in situ*) с диамином в толуоле. Таким способом получены соединения $[\text{Ag}(\text{tmeda})(\text{hfac})]_{\infty}$ **1** [1], $[\text{Ag}_2(\text{tmeda})_2(\text{hfac})]$

2, $[\text{Ag}_2(\text{tmeda})_2(\text{ptac})]_\infty$ **3**, $[\text{Ag}(\text{Q})(\text{hfac})]_2$ (Q = bipy **4** [1], phen **5**), $[\text{Ag}(\text{Q})(\text{ptac})]$ (Q = bipy **6**, phen **7**). Комплексы охарактеризованы методами элементного анализа, ПМР- и ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Термические свойства соединений исследованы с помощью масс-спектрометрии, термогравиметрии, дифференциально-сканирующей калориметрии.

В кристаллах комплексов **2** ($\text{KЧ}_{\text{Ag}} = 3$) и **3** ($\text{KЧ}_{\text{Ag}} = 4$) молекулы диамина выполняют мостиковую функцию; в соединении **3** структурные единицы объединены в цепочки посредством связей $\text{Ag}-\text{S}_\gamma$. Структуры соединений **4–7** со стерически более жесткими диаминами bipy и phen образованы молекулами; оба лиганда координированы по бидентатно-хелатному типу ($\text{KЧ}_{\text{Ag}} = 4$). При этом в случае комплексов **4** и **5** с лигандом hfac молекулы объединены в димеры посредством взаимодействия $\text{Ag}\dots\text{Ag}$ (2,921(1) Å для **4** [1] и 3,0847(6) Å для **5**, рис., а). Напротив, в соединениях **6** и **7** такое взаимодействие не зафиксировано, вероятно, вследствие стерических затруднений, создаваемых 'Bu-группами (рис., б). При этом упаковка формируется за счет стеккингвых взаимодействий между гетероциклами (псевдо-димерная в структуре **6** и псевдо-цепочечная – в **7**, расстояния между центрами колец 3,83 Å и 3,61–3,68 Å, соответственно).

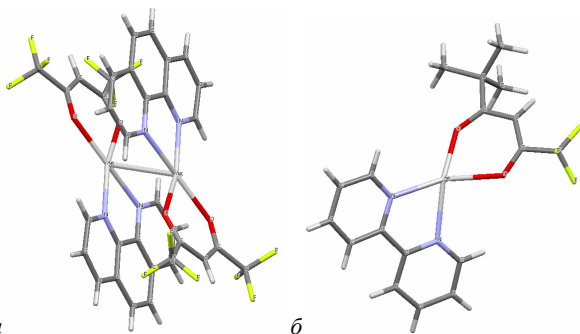


Рис. Строение молекул $[\text{Ag}(\text{phen})(\text{hfac})]_2$ **5** (а) и $[\text{Ag}(\text{phen})(\text{ptac})]$ **7** (б).

Литература

1. Zanotto L., Benetollo F., Natali M. et al. // Chem. Vapor Depos. 2004, 10, 4, 207–213.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ РОЗУВАСТАТИНА КАЛЬЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ФАРМОБОРУДОВАНИЯ МЕТОДАМИ ВЭЖХ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

А. А. Федосенко¹, Ю. В. Скрипинец², И. И. Леоненко²,
Г. В. Мальцев¹

¹ОДО «ИНТЕРХИМ»,

Украина, 65080, г. Одесса, Люстдорфская дорога, 86

²Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАНУ,

Украина, 65080, г. Одесса, Люстдорфская дорога, 86

e-mail: yegorova@interchem.com.ua

При производстве лекарств важнейшим требованием надлежащей производственной практики (GMP) является очистка оборудования, которая проводится для предотвращения перекрестной контаминации при переходе от одного лекарственного препарата к другому.

Нами предложены высокочувствительные методики хроматографического (ВЭЖХ) и люминесцентного (Люм) определения следовых количеств розувастина кальция (РК) в смывах при очистке фармацевтического оборудования. Разработанные методики валидированы по следующим показателям: специфичность, линейность, точность, предел обнаружения и предел количественного определения. Хроматограммы (а) и спектры собственной люминесценции (б) модельных растворов розувастина кальция (рис.) представлены в интервалах концентраций 0,01–1,0 мкг/мл (ВЭЖХ) и 0,1–10,0 мкг/мл (Люм). Пределы обнаружения равны 0,005 мкг/мл и 0,032 мкг/мл, соответственно. Эффективность метода отбора проб составляет более 90 %. Установлено, что данные методики позволяют получать сопоставимые результаты. Люминесцентная методика по сравнению с ВЭЖХ обладает рядом преимуществ: меньшая трудоемкость, экспрессность и меньший расход реагентов, однако ВЭЖХ на порядок более чувствительна. Смывы с поверхности фармооборудования (100 см²) отбирают хлопковыми аппликаторами Alpha[®] Sampling Swab марки TX 715, смоченными в этаноле.

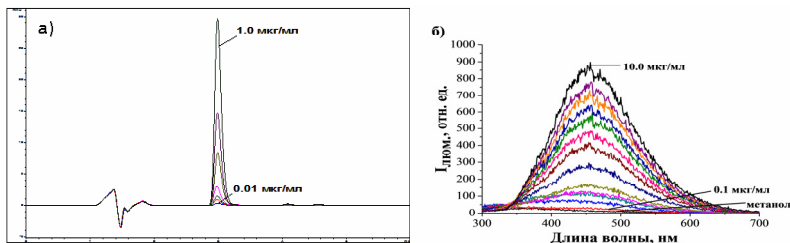


Рис. Хроматограммы (а) и спектры собственной люминесценции (б) модельных растворов розувастатина кальция

Проводят десорбцию РК с аппликатора со смывом 5,0 мл метанола в течение 10 мин. Полученный раствор фильтруют через мембранный фильтр (0,20 мкм; Minisart RC 15, Sartorius, Германия) и хроматографируют на жидкостном хроматографе с УФ-детектором (Agilent 1200 2D LC System) в изократическом режиме (подвижная фаза: 0,2% (об/об) раствор кислоты уксусной : ацетонитрил Р (50:50); скорость подвижной фазы 1,0 мл/мин; температура колонки 25 °С; температура автосамплера 4 °С; детектирование при длине волны 248 нм; объём инъекции 100 мкл) или записывают спектры люминесценции с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse «Varian» (Австралия) с ксеноновой лампой 150 W ($\lambda_{\text{эмис}} = 456 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{возб}} = 250 \text{ нм}$). Содержание РК в смывах (мкг/смыв) рассчитывают по формуле: $X = C \cdot 5$, где C – концентрация РК, полученная по градуировочному графику, в мкг/мл. С использованием разработанных методик проведено определение остаточных количеств РК на поверхности таблетпресса Korsch ECO при производстве таблеток (табл.).

Таблица

Результаты определения остаточных количеств РК

№ точки отбора	Найдено розувастатина кальция, мкг			
	ВЭЖХ		Люминесценция	
№ 1	0,12	0,25	0,24	0,17
№ 2	2,20	2,35	2,84	3,19
№ 3	1,73	1,97	2,75	1,71
№ 4	0,39	0,69	0,57	0,42
№ 5	0,11	0,13	0,14	0,27

Как видно из табл., все результаты определения не превосходят практическое предельно допустимое значение его остатков в смыве ($F_{\text{crit}} = 3,22 \text{ мкг}$), что свидетельствует об удовлетворительной очистке фармацевтического оборудования.

ОЦЕНКА СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

А. А. Фефелова, Л. М. Димова

*Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1
e-mail: phalan@mail.ru*

В ранее опубликованной работе показано, что путём интеркаляции ионов щелочных металлов в матрицу гидратированного диоксида титана можно изменять его селективность по отношению к ионам лития, натрия и калия. Так, нами для более глубокого изучения выбрана группа сорбентов, проявляющих наибольшую сорбционную активность по отношению к ионам лития. Данные сорбенты получены способом прямого осаждения при различных объёмных соотношениях NH_4OH и NaOH (табл. 1).

Таблица 1

Условия синтеза сорбентов

№ образца	$V_{\text{NH}_4\text{OH}}:V_{\text{NaOH}}$	Выход, г
1	0:1	9,33
2	1:3	9,78
3	1:2	10,02
4	Осаждался $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{конц}}$	6,95

Таблица 2

Результаты сорбции на щелочные металлы

№ сорбента	$E_{\text{Na}^+}, \%$	Kd_{Na^+}	$E_{\text{K}^+}, \%$	Kd_{K^+}	$E_{\text{Li}^+}, \%$	Kd_{Li^+}
1	—	—	85,75	601,83	41,69	71,49
2	—	—	86,77	655,71	23,84	31,31
3	—	—	83,62	510,33	23,23	30,61
4	20,15	29,46	37,11	59,00	17,73	21,55

Из табл. 2 можно увидеть, что у данной группы образцов наблюдается так же и высокая сорбционная способность по отношению к ионам калия, поэтому на следующем этапе работы было

проведено исследование по разделению искусственных смесей солей лития и калия на образце № 1. Масса навески сорбента для исследования 0,2 г, растворы солей различной концентрации взяты в равном объеме по 10 мл. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты разделения искусственных смесей солей лития и калия

№	Соотн. C_{Li^+} , мг/мл: C_{K^+} , мг/мл	Остат. C_{Li^+} в р-ре, мг/мл	% извлечения Li^+ из р-ра	Остат. C_{K^+} в р-ре, мг/мл	% извлечения K^+ из р-ра
1	100:1	1,12	98,88	0,97	3,00
2	50:1	0,86	98,28	0,97	3,00
3	20:1	0,75	96,25	0,98	2,00
4	10:1	0,72	92,80	0,98	2,00
5	1:1	0,05	95,00	0,98	2,00
6	1:0	0,05	95,00	9,98	0,20
7	1:20	0,04	96,00	19,88	0,60
8	1:50	0,02	98,00	49,60	0,80
9	1:100	0,01	99,00	99,73	0,27

Полученные результаты позволяют говорить о селективности данного типа сорбентов по отношению к ионам лития.

ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНОВ

**А. А. Филиппова, А. А. Воронина, Д. В. Маркус, И. А. Кузьмин,
М. И. Разумов, С. А. Знойко, А. С. Вашурин**

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Российская Федерация, 15300, г. Иваново, просп. Шереметевский, 7
e-mail: anna.filippova96@gmail.com*

Жидкофазные и твердофазные системы на основе комплексов *d*- и *f*- металлов с фталоцианинами обладают уникальными фотохимическими [1], биохимическими [2], каталитическими [3] и фотовольтаическими [4] свойствами. При самоупорядочивании фталоцианиновых структур в растворе ключевую роль играет наличие специфического сольватационного взаимодействия макроцикл – растворитель. Возможность координации молекул растворителя в пятое и шестое координационное положение металла, входящего в состав фталоцианинового макроцикла, позволяет создавать управляемые жидкофазные системы с заданными физико-химическими характеристиками.

В настоящей работе проведено спектральное исследование состояния металлофталоцианинов (рис.), имеющих закономерно изменяющуюся структуру, в растворителях с разной координационной способностью.

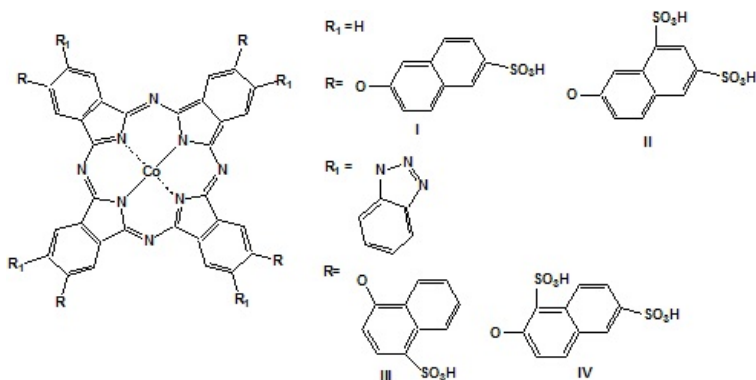


Рис. Объекты исследования

При концентрациях, превышающих $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, макроциклы I–III находятся в ассоциированном состоянии. При этом увеличение количества ионогенных групп в составе периферического заместителя не приводит к диссоциации ассоциированных структур. Макроцикл IV, имеющий в своём составе триазольный фрагмент, в воде не растворим, что, вероятно, обусловлено низкой универсальной сольватирующей способностью воды по отношению к периферическому заместителю макроцикла IV. Нами установлено, что макроциклы I–III в воде формируют H-ассоциаты.

В ДМФА и ДМСО все макроциклы находятся в мономерном состоянии, что обусловлено наличием специфической сольватации, а именно аксиальным координационным взаимодействием макроцикл-растворитель. Молекулярные комплексы, формируемые макроциклами I–III с ДМФА и ДМСО, являются термодинамически стабильными, что позволяет с помощью изменения состава смешанного растворителя вода – ДМФА/ДМСО варьировать степень ассоциации макроциклов в растворе.

Полученные результаты позволили подобрать концентрационные условия для получения жидкофазных самособирающихся систем на основе исследуемых фталоцианинов, которые показали селективную каталитическую активность при окислении N,N-диэтилдитиокарбамата натрия в мягких условиях. Каталитическая активность коррелирует с размером периферического заместителя и количеством ионогенных группировок в его составе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых ученых – кандидатов наук (проект МК-2776.2015.3).

Литература

1. Cakir V., Cakir D., Piskin M., Durmus M., Biyiklioglu Z. // Journal of Organometallic Chemistry. 2015, 783, 120–129.
2. Setaro F., Ruiz-Gonzalez R., Nonell S., Hahn U., Tomas T. // Journal of Inorganic Biochemistry. 2014, 136, 170–176.
3. Sorokin A.B. // Chemical Reviewer. 2013, 113, 8152–8191.
4. Стужин П.А., Михайлов М.С., Травкин В.В., Гудков Е.Ю., Пахомов Г.Л. // Макрогетероциклы. 2012, 6, 162–165.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ДИБОРИДА ХРОМА, ЕГО ХАРАКТЕРИСТИК И СВОЙСТВ

В. И. Чушенков, Ю. Л. Крутский

*Новосибирский государственный технический университет,
Российская Федерация, 630073, г. Новосибирск, просп. Карла Маркса, 20
e-mail: chushenkov.vladislav@mail.ru*

Соединения металлов с бором – бориды – представляют собой очень важный и обширный класс неорганических соединений, отличающихся тугоплавкостью, высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах, а также высокими показателями электро- и теплопроводности. Одним из наиболее важных представителей боридов является диборид хрома (CrB_2).

В Новосибирском государственном техническом университете на кафедре химии и химической технологии проводят реакции синтеза водорода методом селективного каталитического пиролиза легких углеводородов. Одним из продуктов процесса является нановолокнистый углерод (НВУ), обладающий рядом уникальных свойств, по сравнению с обычным углеродным материалом (сажей). В частности, он имеет высокое значение удельной поверхности ($\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$). Именно НВУ был использован для синтеза CrB_2 . Также в реакции синтеза в качестве реагента выступил высокодисперсный порошок карбид бора B_4C с размером частиц менее 1 мкм.

Преимуществом использования НВУ является то, что на выходе получается высокодисперсный порошок диборида хрома, практически не содержащий каких-либо примесей, в этом и заключается актуальность проводимых экспериментов.

Шихта для карбидоборного синтеза CrB_2 готовилась в соответствии со стехиометрией для реакции:



Синтез диборида хрома проводился в индукционной печи тигельного типа в среде аргона в течение 20 минут при температурах 1300 °С, 1500 °С и 1700 °С. Экспериментальная убыль массы для каждой реакции составила 24,41 %, 31,12 % и 36,08 % соответ-

венно, а в свою очередь расчетная составила 36,2 %. Как видно, экспериментальная убыль массы при температуре 1700 °С очень близка к расчетной.

Рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что практически чистый однофазный продукт был получен при температуре 1700 °С.

По данным растровой электронной микроскопии установлено, что частицы диборида хрома агрегированы, имеют удлиненную форму с округлыми краями. Диаметр частиц находится на уровне 2 мкм, длина достигает 4 мкм.

По результатам термического анализа полученный образец диборида хрома начинает окисляться при температуре 398 °С, а при выдержке при температуре 1000 °С в течение 3 часов окисляется на 44 %.

Таким образом, НВУ может использоваться для получения высокодисперсного, практически чистого CrB_2 карбидоборным методом.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ВИНИЛТРИАЗОЛА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ СЕРЕБРА

Н. С. Шатохина, Л. П. Шаулина

*Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1
e-mail: shatohina.nina94@yandex.ru*

Одним из способов выделения ионов серебра в катионной и анионной форме из агрессивных и сложных по составу растворов является сорбция с использованием комплексообразующих сорбентов. Данный способ является эффективным и простым для выполнения. Комплексообразующие сорбенты представляют полимерную матрицу, содержащую функциональные группы с активными донорными атомами.

Изучено извлечение ионов серебра комплексообразующим сорбентом, сополимером 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) с метиленбис-акриламидом (МБАА) в соотношении [ВТ]:[МБАА]=1:1. Сорбент представляет белый порошок, нерастворимый в кислотах, щелочах и органических растворителях. Сорбционная активность сополимера обеспечивается атомом азота гетероцикла в четвертом положении. Сорбционное извлечение катионной формы серебра осуществляется за счет донорно-акцепторного взаимодействия. В протекающей твердофазной реакции молекулы сополимера выполняют роль лиганда.

Предварительными опытами установлено, что из 1М растворов азотной, серной и соляной кислот серебро извлекается на 95,0; 87,5 и 92,5 %.

Подробное изучение влияния концентрации азотной кислоты показало, что в интервале 0,01–3М извлечение не изменяется, при концентрации более 3М наблюдается резкое уменьшение сорбции. Такой характер зависимости можно связать с координационным взаимодействием протонированного атома азота с вытеснением протона. Сорбция ионов AgCl_4^- из растворов соляной кислоты может проходить по ионообменному механизму с конкурирующим влиянием анионов.

Эффективность сорбента оценивали значениями сорбционной емкости и коэффициента распределения. Для расчета этих величин изучали равновесное распределение ионов серебра между раствором и твердой фазой при увеличении концентрации металла в 1М HNO_3 . Сорбционная емкость сополимера по серебру составляет 200 мг/г, значение коэффициента распределения $7,1 \cdot 10^3 \text{ г}^{-1} \text{ мл}$. Полученные данные свидетельствует о средней эффективности сополимера.

Извлечение серебра характеризуется избирательностью. Установлено, что из 1М раствора HNO_3 не извлекаются ионы Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , но сорбируются ионы меди Cu^{2+} . Это связано с тем, что медь способна извлекаться по ионообменному механизму в виде ацидо-комплекса или координироваться атомом азота.

EVALUATION OF PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTIC OF WATER AND SEDIMENT FROM SELENGE RIVER BASIN AND LAKE BAIKAL

B. Batdulam^{1*}, O. Bolormaa²

¹*School of Engineering and Applied Science, National University of Mongolia*

²*School of Science and Arts, National University of Mongolia*

University street-1, Sukhbaatar district, Baga toiruu, Ulaanbaatar, Mongolia

**e-mail: Batdulam_2222@yahoo.com*

The Selenge River basin is a transnational mega-ecosystem, the largest water basin of Mongolia and Russia. Lake Baikal is the deepest and largest fresh water reservoir on the Earth, and has a unique ecosystem. Selenge River originates from Lake Khuvsgul through Eg River, which flows into Delger River.

The current study was covered Lake Baikal, Selenge River Delta, its tributaries and Lake Khuvsgul in order to investigate water and sediment quality of and to assess its self-purification process. For this study, we collected 38 water samples and 17 sediment samples from two countries including Lake Baikal, Selenge River and several tributaries during 2013–2014.

In the field study, the physico-chemical parameters including pH, temperature, total dissolved solid (TDS), dissolved oxygen (DO), oxidation reduction potential (ORP), electrical conductivity (EC) and salinity were measured using HI 9828 Multiparameter (Hanna instruments, USA) for water samples. The sediment pH and EC were measured using pH meter (S47-K SevenMulti™, China) and conductivity meter (HORIBA B-173, Japan) respectively. The water major ions (calcium (Ca^{2+}), magnesium (Mg^{2+}), sodium+potassium ($\text{Na}^{+}+\text{K}^{+}$), carbonate (CO_3^{-}), bicarbonate (HCO_3^{2-}), chloride (Cl^{-}), sulfite (SO_4^{2-})) and the sediment moisture and loss on ignitions were analyzed by conventional methods. The biogenic elements (NH_4^{+} , NO_3^{-} and NO_2^{-}) were detected using spectrophotometric method (KPK 2 Spectrophotometer, Russia). The water microelements (Al, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn, Zr, and Si) were investigated by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). The sediment's elemental analysis (As, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Ga, K, Mn, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, Y, V, Zn,

and Zr) was carried out by Portable X-ray Fluorescence Analyzer (XRF-Genius 9000, China).

From the results, it was shown that concentration of Cd (0,0258–0,197 ppm) and Zn (0,0261–0,51 ppm) were estimated higher than acceptable concentration of Mongolian and Russian Standards (Cd:0,005 ppm; Zn:0,01 ppm). For sediment, the concentration of Mn, Ti, V and Cr were investigated higher than other sampling stations in Selenge River. Primary sources for elements in receiving waters are agricultural and residential runoff, leaching of soil contamination and point source water pollution discharge from industrial or sewage treatment plants. Overall self-purification process of Lake Baikal and Selenge River basin going on good for estimation, however some tributaries (Buir stream and Lake Gusinoe) were poor self-purification due to industrial and anthropogenic activities.

SYNTHESIS OF METALS OXIDES NANOPARTICLES – ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE NANOCOMPOSITES

M. M. Lylina, A. M. Nemeryuk

*The Federal State Unitary Enterprise "The State Scientific Research Institute of
Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances"
Russian Federation, 107076, Moscow, str. Bogorodskiy val, 3
e-mail: marinalylina@mail.ru*

Among polymeric materials, created on the basis of polyolefins stands ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) having valuable technical properties that can be used in various industries for special purpose items. Structure of macromolecules UHMWPE has a very large length and branching small compared to the low-pressure polyethylene. Modification UHMWPE with small amounts (0,1–0,5 %) of the solid fillers increases the wear resistance of UHMWPE. Typically, polymer nanocomposites based on UHMWPE prepared by mechanical mixing of ceramic nanopowders and powdered UHMWPE under intense mechanical action, and mechanical activation of the binder and filler powders. Such an approach is not always possible to obtain composites with sufficiently homogeneous distribution of filler within the polymer matrix, as well as with nanometer-sized filler particles. Nanoparticles formed during chemical reactions of precursors having high surface energy are stabilized in polymer solution, preventing the formation of large clusters and promotes the homogeneous distribution of nanoparticles in the polymer matrix [1; 2]. Based on the analysis of existing methods of modification of UHMWPE, methods for producing inorganic nanoparticles in non-aqueous media and conducted experimental research has identified the best way to get UHMWPE modified with nanoparticles of transition metal oxides. Method is to use chemical transformations of organic derivatives of transition metals, resulting in the formation nanoparticles of these metals oxides [3,4]. This method is preferred for obtaining UHMWPE modified with nanoparticles of titanium, zirconium and hafnium oxides. The process takes place in two stages. In the first stage a fine powder of UHMWPE containing benzyl alcohol was prepared. This is achieved by prolonged

boiling of UHMWPE powder in carbon tetrachloride or other suitable solvent containing the benzyl alcohol, followed by removal of carbon tetrachloride or another solvent evaporation in vacuo. The resulting UHMWPE powder containing benzyl alcohol is treated with a solution of chloride or alkoxide of transition metal in an organic solvent – benzene or carbon tetrachloride, wherein during the chemical interaction within the polymer matrix nanosized particles of transition metal oxide are formed.

Applied research carried out with financial support from the state under the grant agreement № 14.576.21.0004, on June 17, 2014. (Unique identifier for Applied Scientific Research RFMEFI57614X0004).

References

1. Nemeryuk A., Sudarikova E., Lylina M., Romanova E., Ramsh A., Omelchenko A. // Chemical industry today. 2013, 12, 27–37.
2. Nemeryuk A., Sudarikova E., Lylina M., Romanova E., Zhdanovich O. // Chemical industry today. 2013, 11, 25–28.
3. Niederberger M., Garnweitner G. // Chem.-Eur. J. 2006, 12, 7282–7302.
4. Vioux A. // Chem. Mater. 1997, 9, 2292–2299.

STUDY ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ELECTROLYZED REDUCED WATER

J. Ragchaa^{1*}, B. Batdulam², O. Bolormaa¹

¹ *Department of Chemistry, School of Arts and Sciences,
National University of Mongolia*

² *Department of Environmental Sciences and Chemical Engineering, School of Engi-
neering and Applied Sciences, National University of Mongolia*

University street-1, Sukhbaatar district, Baga toiruu, Ulaanbaatar, Mongolia

**e-mail: ragchaa_03@yahoo.com*

The environmental pollution, UV rays, stress and poor nutrition promote development of free radicals, called reactive oxygen species (ROS), in human body. The ROS lead ageing and cause cancers as scavenge throughout the body by damaging cells and DNA. The electrolyzed reduced water (ERW) contains many active hydrogen molecules that are able to act as a powerful antioxidant. The antioxidant searches out and destroys the free radicals in human body.

The current study aimed to investigate physico-chemical properties of three types of water, namely the ERW, purified water and acidic water, produced from Trim ion TI 9000 ionizer and to evaluate antioxidant power of the ERW regarding to its pH levels. Water samples were collected from Central Clinical Hospital No.3 (CCHN₃) and a residential household in Khurd district (RHKD) in Ulaanbaatar.

The physico-chemical parameters (pH, ORP, EC, Sal, TDS, DO) were measured by portable meter (Hanna HI 9828, USA) and dissolved hydrogen (DH) was measured using DH meter (ENH-1000, Japan). The major ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Na}^+\text{+K}^+$, CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- and SO_4^{2-}) were determined by conventional volumetric and gravimetric methods. In addition, spectrophotometric method was used in determination of biogenic elements (NH_4^+ , NO_2^- and NO_3^-).

The ERW was the most alkaline comparing to other types of water in both sampling sites.

The dominant cation was calcium (Ca^{2+}) ranging from 16,7 to 23,1 ppm in the ERW of the CCHN₃ while the magnesium (Mg^{2+}) dominated ranging from 22,5 to 23,7 ppm in the ERW of the RHKD, respectively. Electrical conductivity (EC) and total dissolved solid (TDS) of the RHKD were higher 2,6 times than the CCHN₃. The DH was kept with cover for about 72 hours. The level 4 of the ERW was the most antioxidizing water.

Our study was concluded that high quality antioxidant water benefits for human health from studied ionizer.

DETERMINATION OF THE GROUPS AND CLASSES OF PELOIDS FROM SOME LAKE IN THE WESTERN REGION OF MONGOLIA

D. Tsogtgerel, Z. Badnainyambuu, B. Tserenkhand

*Department of Environmental Sciences and Chemical Engineering,
School of Engineering and Applied Sciences, National University of Mongolia,
Ulaanbaatar, Mongolia*

Peloid is natural recourses consist of water, minerals, organic matter and humus, formed in natural different condition by microorganism, physical, chemical and biological processes and they could exist as solids, liquids, gases phases. Peloid does have therapeutic effect due to consist of biological activity substances, organo-minerals, iron, copper, aluminum, amino acids, carbohydrates, nitrogen, antibiotic, substances similar to vitamins and hormones, etc [1].

Pelotherapy is the application of thermal muds (“peloids”) for recovering muscle–bone–skin pathologies; more recently such old practice has received applications also for wellness and relaxes purposes [2].

Mongolian has rich deposits of peloids [3,4]. Weather *in* Mongolia *can* be characterized as dry and extreme variability and with lower rainfall however there are lots of lakes. Some of these lakes remain from ancient sea and oceans which were located in Central Asian territories over billion years ago [1; 3].

In this research were studied the physicochemical characteristics, chemical and mineralogical compositions of peloids from pour lakes such as Biger, Ikhes and Oigon Lake in Gobi-Altai and Zavkhan province and chemical composition of the peloids were compared with the mud of the well-known peloids of Turkey [5].

General characteristics of the peloids determined by MNS 5849:2008 standard [6]. The mineralogical analyses of the samples were performed an X-Ray diffractometer MAXimax (Rigaku), with a scanning speed of 2° 2 θ /мин and Cu-K α radiation from 5° to 60° 2 θ (40 kv, 30mA) and chemical composition of the peloids by reontgen fluorescence waves disperse AXIOSmAX tool.

We determined yield of lipid and humic substances by MNS5442–2005 and MNS 5443:2005 standards [7,8], respectively as an investiga-

tion result, it showed that peloids belongs to the continental hydrosulfide sticky peloid [9].

X-ray diffractometer analysis determined that peloids are to the poly-mineral group. In accordance with the result of shooting carbonate and silicate mineral type clay mineral consists mainly of a mixture comprising mineral and primary sequence to be determined.

Clay composition of iron, manganese and magnesium containing Ankerite – $\text{CaMg}_{0.32}\text{Fe}_{0.68}(\text{CO}_3)_2$, Kutnohorite – $\text{Ca}(\text{Mn,Mg})(\text{CO}_3)_2$ Chamosite – $(\text{Fe}_{4.964},\text{Mg}_{5.036})\text{Al}_{2.724}(\text{Al}_{2.30},\text{Si}_{5.704}\text{O}_{20})(\text{OH})_{16}$, confirms their high ion exchange capacity.

The results of chemical investigation shows that some mud samples contained higher levels less dangerous elements, including Co, Cr, Ni, and Sr compared to argillaceous sediments. The $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ ratio of the muds was higher than 1,0, representing non-swelling clay minerals. And $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ ratios in all samples were found to be above than those of peloids of Turkey (KC-6 and KC-9).

Humic substances content is between 0,19–0,91 % and lipid 0,3–0,54 % in these peloids. It shows that the content of organic substance is in normal amount that meets balneology requirement.

References

1. Dolmaa, G. // Peloid is magnificent product of nature, 2012, 9–10.
2. Veniale F., Bettero A., Jobstraibizer P. G., Setti M. // Applied Clay Science, 2007, 36, 141–147.
3. Tserensodnom J. Catalogue of Mongolian lakes. 2000, 13–14
4. Tsogtgerel D. Chemical investigation of some peloid from Gobi-Altai province, 2013, 18.
5. Karakaya M.C., Karakaya N., Sariođlan Ő., Koral M. // Applied Clay Science, 2010, 48, 531–537.
6. MNS 5849:2008. Determination of chemical, physical method for medical mud.
7. MNS 5443–2005. Method of determination total lipid contents in medical mud.
8. MNS 5442–2005. Method of determination of humic compounds content in medical mud.
9. Types of medical mud. www.doctor-limus.ru/en/types.html

COMPOSITION OF IRON ORES FROM MONGOLIAN WESTERN REGION AND ITS APPLICABILITY FOR CEMENT PRODUCTION

D. Tsogtgerel, G. Javzan, B. Tserenkhand, R. Sanjaasuren

*School of Engineering and Applied Sciences, National University of Mongolia,
Ulaanbaatar, Mongolia*

e-mail: tseren_hand@yahoo.com r_sanjaas@yahoo.com,

In this research were studied the chemical and mineral compositions of some iron ores in Mongolian the western region. Also the study investigated the effect of calcium fluoride on decomposition temperatures of calcite in the raw mix for obtaining cement clinker.

According to geological search in Mongolia, approximately 200 iron ore mines were discovered.

Main objective of the study is to determine chemical and mineral composition of the Western Mongolian iron ores and to investigate possibilities to use their in raw mix for obtaining cement.

Chemical pure calcium fluoride (CaF_2) is used in order to research effect of mineralizing agent on decomposition temperature of calcite in raw mix for obtaining cement clinker.

Iron ores from “Kharganat” in Uvs aimag and “Sουλ khar”, “Uvgundatsan” in Khovd aimag, and chemical pure calcium fluoride were used in this research.

We used by standard method for taking and preparing samples. Mineral composition of raw materials determined by X-Ray diffraction (XRD) and Thermal analysis (TG/DTA), chemical composition determined by energy disperse X-Ray fluorescence (ED-XRF, MESA 500W) analysis and calculation of cement raw mixture by Kinds method. TG/TDA measurements were -1500, Hungary, thermo analyzer at a heating rate of $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ using $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ as a reference material. X-ray diffraction (XRD) analysis was conducted using by DRON-2 tool with iron cathodes and voltage of X-ray tube at 30kV and 20 mA, width of slot at $1 \times 10/0,25 \times 6$. Minerals were identified using ASTM card and directory.

The chemical investigation result showed that iron oxide (Fe_2O_3) content in the western Mongolian iron ores represents in Uvgondatsan

(in Khovd) – 87,23 %, Suul khar (in Khovd) – 85,00 % and Khargant (in Uvs) – 89,29 %, respectively.

Iron ores of “Kharganat” and “Uvgundatsan” are mostly contained magnetite (Fe_3O_4) while iron ore of “Suul Khar” is mostly contained hematite (Fe_2O_3).

In conclusion, it could be assumed that these iron ores can be used in cement production.

A calculation raw mix for obtaining cement clinker that consists of “Shokhoit” limestone, “Shal” clay and “Kharganat” iron ore was calculated by Kinds method. Silica module was $n = 2,2$ while saturation coefficients (SC) were at 0,83, 0,88 and 0,93 in this calculation.

According to the result of raw material evaluation, it can be observed that amounts of iron ore in 100 kg cement are approximate for every saturation coefficient level and modules in clinker composition are within the limit of Portland cement standard.

Research was conducted as follows: Calcium fluoride at 0 %, 0,5 %, 1,0 % and 1,5 % of raw material weight were added up to limestone of “Shokhoit”, clay from “Shal” and iron ore of “Kharganat” at saturation coefficient of $\text{SC}=0,93$ and silica module at $n=2,2$. The effect of calcium fluoride on decomposition temperature of calcite in raw mix for obtaining cement we determined by DTA analysis. The decomposition temperature of calcite (CaCO_3) was reduced by 5 °C, 10 °C, and 15 °C when calcium fluoride (CaF_2) in the raw mix for obtaining cement clinker that consists of “Shokhoit” limestone, “Shal” clay and “Kharganat” iron ore was added up 0,5 %, 1,0 % and 1,5 %

A COMPATATIVE STUDY OF THE ABSORPTION OF PELOIDS FROM SOME LAKE IN THE WESTERN REGION OF MONGOLIA

**A. Undarmaa, N. Undarmaa, Z. Badnainyambu,
D. Tsogtgerel, B. Tserenkhand**

*Department of Environmental Sciences and Chemical Engineering,
School of Engineering and Applied Sciences, National University of Mongolia, Ulaan-
baatar, Mongolia*

e-mail: uugii_anu84@yahoo.com, tseren_hand@yahoo.com, undka_84@yahoo.com

This study analyzed the main properties, mineral and chemical composition, absorption and mobility of elements in interaction between artificial sweat of peloids from three lakes in the Western region of Mongolia (Khag lake in Zavkhan, Shaazgai lake in Uvs and Ikhes lake in Govi-Altai).

A peloid is a natural product consisting of a mixture of organic and inorganic materials with sea, salt lake or mineral – medicinal water after maturation.

It can be applied to different parts of the body or on the whole body by means of masks and poultices, or even by bathing the body partially or totally, for therapeutic or cosmetic purposes. In most cases the peloid is applied hot.

Characteristics of the peloids were determined by MNS 5849:2008 standard [1]. The mineralogical analyses of the samples were performed by X-Ray diffractometer MAXimax (Rigaku), with a scanning speed of 2° 2θ /min and Cu-K α radiation from 5° to 60° 2θ (40 kv, 30 mA) and chemical composition of the peloids by rentgen fluorescence waves disperse AXIOSmAX tool, absorbtion of the peloids by spectrophotometer MAPADA with a wavelength 540 nm.

The peloids were mixed with artificial sweat and stirred for 1h (EN 1811:1998+A1:2008) at 45 °C (± 2 °C), simulating the thermal-therapy action commonly utilized in the spas. Later the leached extract was analyzed chemically after centrifugation and separation. In the leached sweat extract the concentration of 34 elements, including essential and/or potentially toxic elements, was determined by means of ICP-MS.

Based on these studies, it was identified that peloid belongs to silt sulphide muddy type which is included in polymineral group.

The results of chemical investigation show that in peloids from Ikhes, Shaazgai, Khag lake contained SiO_2 – 31,01 %, 69,93 %, 70,38 %, Al_2O_3 – 8,96 %, 12,52 %, 12,57 %, CaO – 12,36 %, 3,19 %, 3,44 %, Fe_2O_3 – 4,55 %, 4,34 %, 1,78 %, respectively. When we compare content Na_2O , peloid of Ikhes lake is 2,88 %, peloid of Shaazgai lake 2,58 % and peloid of Khag lake 3,0 %. K_2O of Ikhes lake is 0,97 %, peloid of Shaazgai lake 2,95 % and peloid of Khag lake 2,74 %.

The results has shown that absorptivity of these peloids does not related from following factors, peloid mass, pH, experiment temperature, time and concentration of methylene blue dye.

When we define ion exchange capacity of dynamic conditions of peloids which are covered in survey using iodometric method, the ion exchange capacity of therapeutic mud in Ikhes lake was the highest. This relates to its porosity and its component which has high content of caracas and pylosilicates

We studied interaction with artificial sweat of mud in Khag lake for the purpose of determination how the transaction is being made. These studies have shown, that macro and micro elements of mud composition such as Mg, Al, Ca, Fe, Mn, Ba, V, B, Li transacted into the sweat. It is shown that micro and macro elements in the chemical composition enter the human body through sweat.

References

1. MNS 5849:2008. Determination of chemical, physical method for medical mud

СЕКЦИЯ
**«ОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ»**

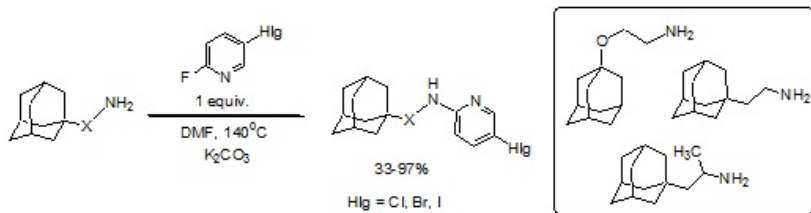
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ И НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ ГАЛОГЕНФТОРПИРИДИНОВ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИМИ АМИНАМИ

А. С. Абель, А. Д. Аверин, И. П. Белецкая

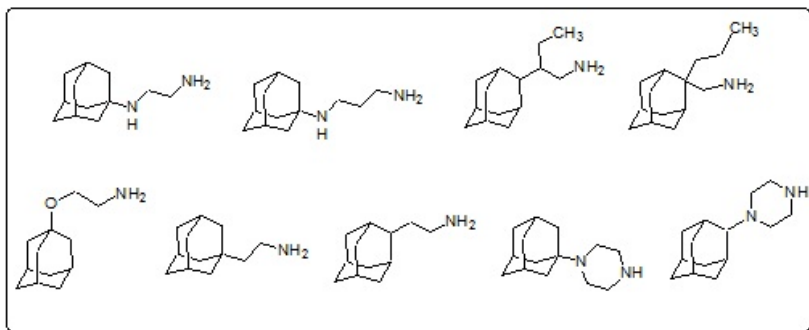
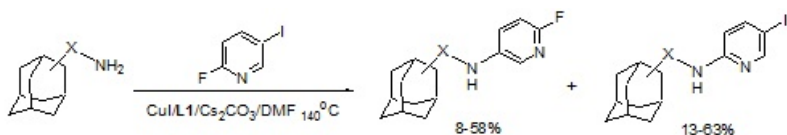
*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинские Горы, 1–3
e-mail: antonabel@list.ru*

Адамантансодержащие амины и их арилзамещенные производные представляют интерес для создания новых психоактивных и противовирусных препаратов [1], что делает разработку их синтеза весьма актуальной задачей. Известно, что введение в ядро арильного заместителя атома галогена существенно повышает биологическую активность соединений. Особый интерес в данном случае представляет собой получение фторзамещенных производных.

В данной работе исследованы новые подходы к синтезу галогенпиридинилзамещенных адамантансодержащих аминов.



Изучено некаталитическое аминирование 5-галоген-2-фторпиридинов адамантансодержащими аминами. Наличие атома галогена в пара-положении к атому фтора повышает его реакционную способность, что позволяет получить целевые продукты с высокими выходами (до 97 %).



Также изучено Cu(I)-катализируемое аминирование 5-иод-2-фторпиридина более широким рядом адамантансодержащих аминов. Выявлено, что в условиях реакции каталитическое замещение атома иода и некаталитическое замещение атома фтора конкурируют между собой, что существенно снижает выход целевых продуктов. Тем не менее, в ряде случаев (2-фторпиридин-5-ил)замещенные амины были выделены с хорошими выходами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-00572.

Литература

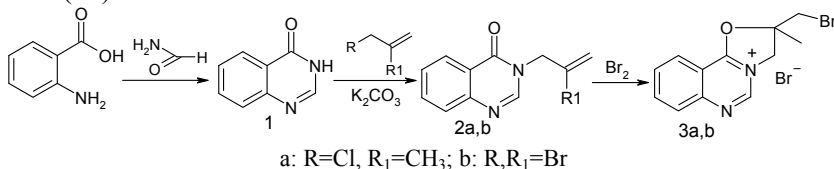
1. Морозов И.С., Петров В.И., Сергеева С.А. Фармакология адамантанов. Волгоград: Волгогр. мед. акад., 2001. 320 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛОГЕНЦИКЛИЗАЦИИ N-АЛКЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНАЗОЛИН-4(3H)-ОНА

Е. И. Бахтеева, Д. Г. Ким

*Южно-Уральский государственный университет,
Российская Федерация, 454080, г. Челябинск, просп. Ленина, 76
e-mail: evgesheck@mail.ru*

В настоящей работе нами осуществлено алкилирование хиначолин-4(3H)-она (1), полученного взаимодействием антралиновой кислоты с формамидом, 2-метил-3-хлор-1-пропеном и 2,3-дибромпропеном. Нами впервые получены 3-(2-метил-2-пропенил)хиначолин-4-он (2a) и 3-(2-бром-2-пропенил) хиначолин-4-он (2b).



Ранее было установлено, что 3-аллилхиначолин-4-он претерпевает галогенциклизацию под действием брома и иода с образованием галогенидов 2-галогенметил-2,3-дигидро[1,3]оксазоло[3,2-с]хиначолиния [1]. Нами изучено взаимодействие N-алкенилхиначолинонов 2a,b с бромом и иодом. Найдено, что под действием брома происходит галогенциклизация с образованием производных дигидрооксазоло[3,2-с]хиначолиниевых систем. Реакция с иодом в эфире не приводит к продукту иодциклизации, образуется комплекс с сохранением двойной связи.

Строение синтезированных соединений исследовано методами ИК спектроскопии, ЯМР ¹H и хромато-масс-спектрометрии.

Литература

1. Смолина Е.В., Бондин Е.В., Подкопаева Е.В., Ким Д.Г. // Вестн. Челяб. гос. ун-та. 2004, 4, 1, 40–43.

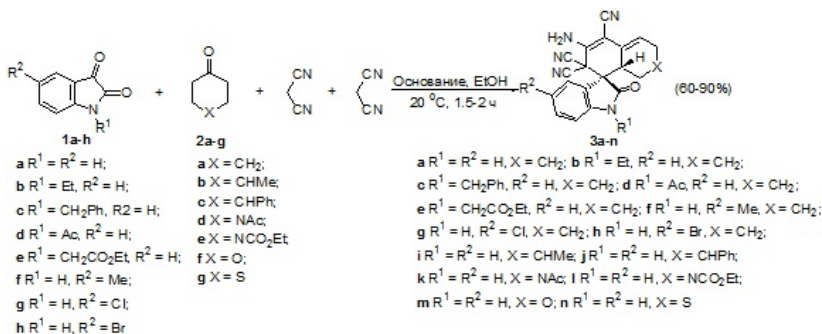
**ОБЩИЙ ПОДХОД К СПИРОИНДО-3,1'-НАФТАЛИН
ТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИМ СИСТЕМАМ:
СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНАЯ
ПСЕВДО-ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ
ИЗАТИНОВ, ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ
И ДВУХ МОЛЕКУЛ МАЛОНОНИТРИЛА**

**С. И. Бобровский, А. Н. Верещагин,
Р. Ф. Насыбуллин, М. Н. Элинсон**

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский просп. 47,
e-mail: losyashssu@mail.ru*

Гетероциклическая спирооксииндольная система широко распространена среди синтетических и природных соединений, в том числе цитостатических алкалоидов таких как спиротрипростатины А, В и стихнофиллин. Уникальное молекулярное строение и ярко выраженная фармакологическая активность спирооксииндолов привлекают к этой гетероциклической системе все возрастающее внимание химиков-органиков [1]. Как карбоциклические, так и гетероциклические системы, связанные со спирооксииндольным остатком, в том числе и спироиндол-3,1'-нафталины представляют особый интерес, так как эти соединения являются ингибиторами гистон метилтрансферазы Pr-Set7 и применяются в профилактике и лечении рака [2].

В данной работе представлен новый метод синтеза спирооксииндольных систем через одностадийную стереоселективную псевдо-четырёхкомпонентную конденсацию изатинов **1a-h**, циклических кетонов **2a-g** и двух эквивалентов малонитрила в присутствии основания в качестве катализатора при комнатной температуре с образованием соответствующих замещенных тетрациклических спирооксииндолов **3a-n** с выходом 60–90 %.



Реакция проста в осуществлении, конечные соединения не требуют дополнительной очистки и выделяются простым фильтрованием с последующим промыванием небольшим количеством этанола.

Литература

1. Williams R.M., Cox R.J. // Acc. Chem. Res., 2003, 36, 2, 127.
2. Tatsuhiko K., Toshiya T., Takehi K., Yoichiro W., Akira S., Yoshifumi F. Pat. WO 2011/010715 A1.

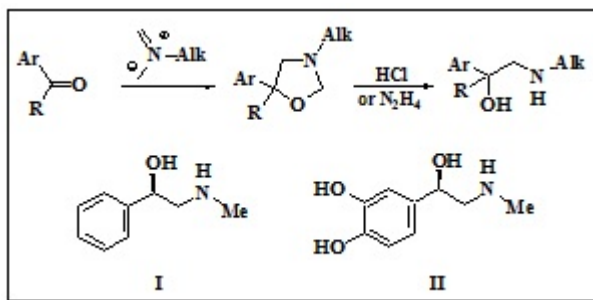
НЕСТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ АЗОМЕТИН-ИЛИДЫ: НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ПРИРОДНЫХ 2-АМИНО-1-АРИЛЭТАНОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Е. М. Буев, В. С. Мошкин, В. Я. Сосновских

Уральский Федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Российская Федерация, 620000, г. Екатеринбург, просп. Ленина, 51
e-mail: eugene.soul@mail.ru

Нестабильные азометин-илиды – легкодоступные 1,3-диполи, которые обладают высокой нуклеофильностью. Однако основное внимание синтетиков было сосредоточено, главным образом, на реакциях [3+2] циклоприсоединения этих 1,3-диполей к активированной С=С связи. Известно лишь несколько примеров аналогичных реакций с участием С=О связи, которые приводят к 5-ариллоксазолидинам.

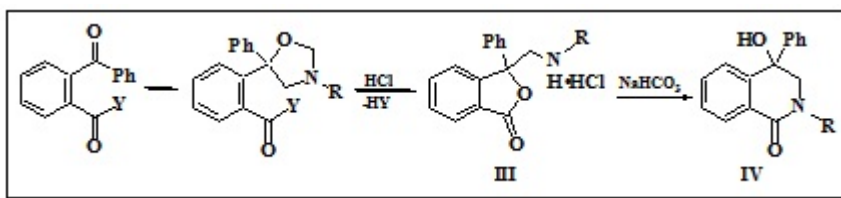
Нами проведен ряд исследований реакционной способности нестабилизированных азометин-илидов по отношению к ароматическим альдегидам и кетонам, а также изучены внутримолекулярные и межмолекулярные реакции 5-ариллоксазолидинов, которые являются новым подходом к синтезу различных классов природных соединений и лекарственных веществ. Разработан простой и удобный 2-х стадийный метод синтеза такого важного класса соединений как 2-амино-1-арилэтанолы.



Первая стадия заключается в реакции [3+2] циклоприсоединения нестабилизированных азометин-илидов, генерируемых *in situ* из саркозина и формальдегида или *N*-(метоксиметил)-*N*-(триметилсилилметил)бензиламина, к карбонильным соединениям. Вторая стадия – деметиленирование оксазолидинового кольца в результате простого нагревания в алифатическом спирте с соляной кислотой или обработкой гидразин гидратом в этаноле.

Данный метод позволяет получать такие алкалоиды, как гало-стацин (I), лонгимаммин, нормакромерин, а также лекарства фенилэфрин и адреналин (II), и не требует хроматографической очистки ни на одной из стадий.

Более того, 5-арилоксазолидины содержат скрытые гидроксидные и амино-функции и вследствие этого способны подвергаться внутримолекулярной кислотно-катализируемой рециклизации, которая приводит к образованию пирролидинового или пиперидинового колец в том случае, если по отношению к исходной карбонильной группе в α - или β -положениях находятся $-CO_2R$ или $-CN$ группы соответственно. Например, нагревание оксазолидина, полученного из *o*-бензоилбензойной кислоты, в растворе HCl в течение 15 минут приводит к получению гидрохлорида лактона III, который после обработки $NaHCO_3$ подвергается рециклизации в 4-гидрокси-3,4-дигидроизохинолин-1(2*H*)-он (IV).



В связи с последними исследованиями в области химии 5-арилоксазолидинов можно заключить, что данная структура содержит большой потенциал и заслуживает дальнейшего изучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 14-13-00388).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

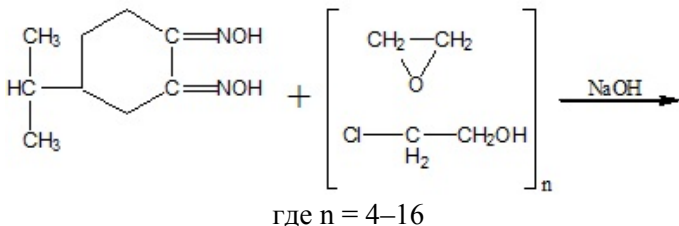
**Р. Н. Будагова, Х. М. Абиева, И. С. Лютвализаде,
Г. К. Садыгова, Р. Д. Азимзаде**

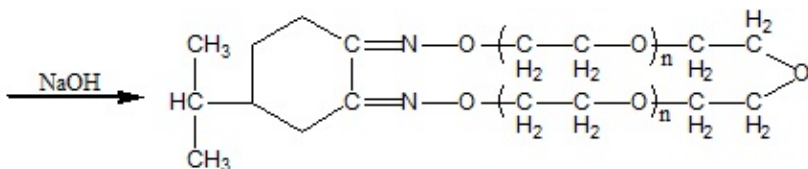
*Институт Катализа и Неорганической химии
им. акад. М.Нагиева НАН Азербайджана
Азербайджан, AZ-1143, г. Баку, просп. Г. Джавида, 113
e-mail: chem@science.az*

Макроциклические полиэфиры обладают необычными химическими свойствами, а именно способностью образовывать координационные соединения с катионами металлов в кристаллическом виде и в растворе. Макроциклические соединения отличаются высокой устойчивостью и каталитической активностью, являются экстрагентами различных металлов. Они успешно применяются в аналитической химии, в тонкой органической химии, межфазном катализе, экологии, медицине, электрохимии, металлургии.

В литературе отсутствуют данные о синтезе краун-эфиров на основе циклических диоксимов. Ранее нами были синтезированы азотсодержащие краун-эфиры на основе алифатических и алициклических диоксимов [1–3]. Продолжая исследования в этом направлении, нами был разработан способ получения новых краун-эфиров реакцией поликонденсации 4-изопропил-1,2-циклогександиондиоксима (4-изопропилниоксима) с оксидом этилена или этиленхлоргидрином в присутствии щелочи.

Реакцию проводят в среде бензола при температуре 25–30 °С и постоянном добавлении избытка оксида этилена или этиленхлоргидрина в течение 10–12 ч. Реакция поликонденсации 4-изопропилниоксима с оксидом этилена или этиленхлоргидрином в присутствии щелочи протекает по следующей схеме:





Реакцию конденсации проводят до прекращения выделения воды, собираемую в ловушку Дина Старка посредством азеотропной смеси бензол-вода. Растворитель отгоняют на роторном испарителе и остаток подкисляют 5 мл концентрированной HCl (до кислой реакции по универсальному индикатору), промывают водой, фильтруют, а затем промывают ацетоном и сушат в термостате. Аналитически чистые 4-изопропил-циклогексано-1,2-диаза-18-краун-6 эфиры получают перекристаллизацией из н-гептана.

Разработанный способ получения краун-эфиров позволяет избежать побочных реакций олигомеризации и изомеризации исходных соединений и достичь количественного выхода целевых продуктов 58–76 %.

Структуры 4-изопропилциклогексано-1,2-диаза-18-краун-6 эфиров доказаны ЯМР ^1H , ИК- и масс-спектроскопией.

ИК-спектры: присутствие полосы в области 1135–1138 cm^{-1} характерны для краун-эфирного фрагмента, для полиэфирных цепочек 1440–1500 cm^{-1} , 1450, 1350(ν_{CH}), 1120 (ν_{CO}) cm^{-1} .

Спектры ЯМР ^1H , о.м.д.: ~ 8,2–7,3 м.д., 3,56 (с.), 4,42 (с.), 7,32 (м.) м.д., сигналы протонов краун-эфира проявляются в виде мультиплетов в области -4,2...2,6 м.д.

Предварительные испытания синтезированных азотсодержащих макроциклических соединений показали выраженную способность их к комплексообразованию и высокоселективную избирательность при экстракции металлов в различных средах.

Литература

1. Будагова Р.Н., Зейналов С.Б. и др. // XXV Междунар. Чугаев. конф. по координац. химии, Суздаль, 2011, 180.
2. Будагова Р.Н., Зейналов С.Б., Касумова Н.А // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград, 2011, 484.
3. Будагова Р.Н., Зейналов С.Б. и др. // Материалы конф., посвящ. 85-летию акад. Т.Н. Шахтактинского. Баку, 2012, 29.

СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ БЕРБЕРИНА

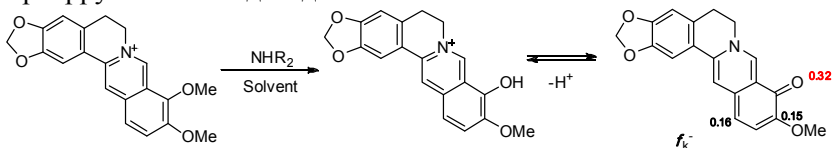
О. Н. Буров, Н. С. Федик

Южный федеральный университет,
Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7
e-mail: fedik-nikita@yandex.ru

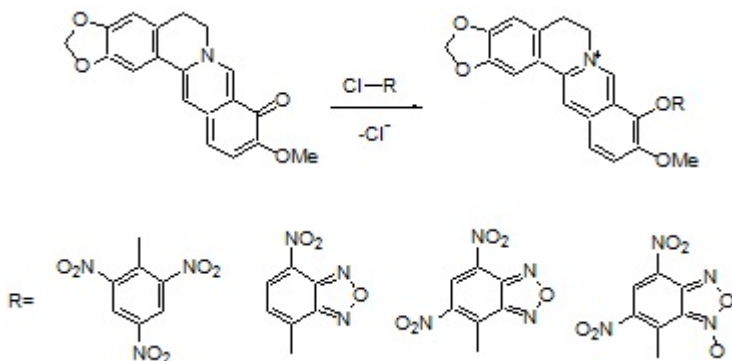
Изохинолиновый алкалоид берберин – один из широко распространенных представителей семейства растительных алкалоидов. На основе берберина разрабатываются препараты, обладающие специфической противоопухолевой и противолейкозной активностью; помимо этого производные берберина обладают кровоостанавливающим действием при маточных и почечных кровотечениях, снижают артериальное давление, нормализуют сердечную деятельность.

Для внедрения NO-донорной группировки нами рассмотрено производное берберина – берберрубин. Берберрубин способен существовать в двух формах – в форме катиона и в виде нейтрального основания. Для основания мы провели газофазный расчет индексов реакционной способности методом V3LYP/6–31g**. Индекс глобальной электрофильности составил 1,28, откуда следует, что нейтральная форма берберрубина не суперэлектрофил, как гидрохлорид берберрубина, а нуклеофил. Максимальный индекс электрофильности, равный 0,32, зафиксирован на атоме кислорода карбонильной группы.

Для синтеза берберрубина была использована найденная нами реакция взаимодействия берберина с вторичными аминами в спиртах, не приводящая к аминопроизводным, что позволило получить берберрубин с выходом до 60 %.



Берберрубин введен нами во взаимодействие с 7-хлор-4- нитробензофуразаном, 7-хлор-4,6-динитробензофуразаном, 7-хлор-4,6-динитробензофуроксаном и пикрилхлоридом в среде абсолютного ацетонитрила.



Полученные продукты интересны как доноры монооксида азота, с одной стороны, и как производные берберина – с другой. Известно, что сам берберин подавляет генерацию NO при экспрессии индуцибельной NO-синтазы (iNOS), однако берберин, содержащий мощный акцепторный заместитель, может значительно изменить механизм действия субстрата.

Работа выполнена в рамках Проектной части Госзадания, грант 4.129.2014/К.

СИНТЕЗ 5-АМИНОЗАМЁЩЕННЫХ 3,4-ДИГИДРООКСАДИАЗОЛОВ

Е. С. Бутуханова, А. С. Смирнов, Н. А. Бокач, В. Ю. Кукушкин

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Российская Федерация, 198504, г. Санкт-Петербург,
Петергоф, Университетский просп., 26
e-mail: besne@mail.ru*

3,4-Дигидро-1,2,4-оксадиазолы (ДГОД) представляют собой малоизученный класс соединений. Основной способ их получения основан на реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения (ДЦП) нитронов к нитрилам [1], а также на взаимодействии нитрилов с оксазиридинами [2]. Нитрилы отличаются слабой диполярфильностью по отношению к безметалльному ДЦП, в реакции вступают только реакционноспособные нитрилы с акцепторными заместителями. Такие реакции требуют длительного нагревания и/или высокого давления.

В нашей научной группе был предложен способ синтеза ДГОД с использованием металлов платиновой группы (Pt^{II} , Pt^{IV} , Pd^{II}) [3; 4] в качестве активаторов нитрилов. Показано, что эти реакции протекают в мягких условиях и с хорошими выходами. В реакцию способны вступать нитрилы с донорными (алкильными) заместителями. Однако в результате таких реакций получается комплекс ДГОД с металлом, и последующее высвобождение гетероцикла увеличивает стадийность процесса.

В своей работе мы поставили задачу использовать для промотирования ДЦП более доступный 3d-металл – цинк(II), так как его активирующее действие на нитрилы и цианамиды нами было изучено ранее, и он показал себя как хороший активатор нитрильной группы [5]. Установлено, что *N*-алкилкетонитроны реагируют с диалкилцианамидами в присутствии трифлата цинка в мягких условиях с образованием 5-аминозамещенных ДГОД с хорошими выходами. При этом реакция является металлопромотируемой и требует стехиометрических количеств $Zn(OTf)_2$ (рис., схема А).

В ходе исследований обнаружено, что ДГОД неустойчивы к нагреванию и при кипячении в хлороформе на воздухе они под-

вергаются новому типу окислительного расщепления с образованием метилиденмочевин (рис., схема С). При кипячении в присутствии цинка(II), ДГОД подвергаются перегруппировке с раскрытием цикла с образованием замещённых карбамоиламидинов (рис., схема В).

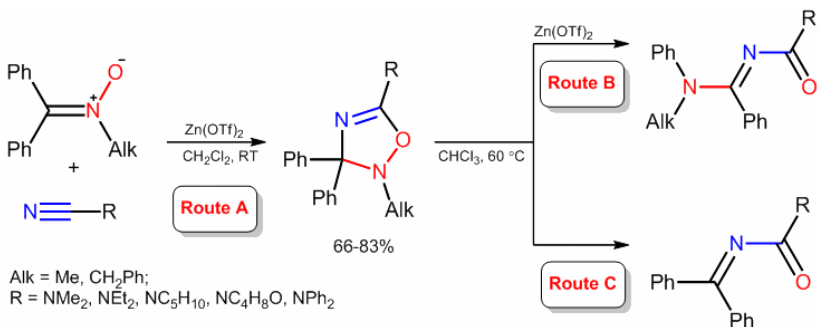


Рис. Взаимодействие *N*-алкилкетонитронов с цианамидами и превращения ДГОД

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (14-13-00060). Физико-химические исследования были проведены в ресурсных центрах СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

Литература

1. Yu Y., Watanabe N., Ohno M., Eguchi S. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 Org. Bio-Organic Chem. 1995, 1417–1421.
2. Troisi L., Ronzini L., Rosato F., Videtta V. // Synlett. 2009, 11, 1806–1808;
3. Wagner G., Pombeiro A.J.L., Kukushkin V.Y. // J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 3106–3111.
4. Kritchenkov A.S., Bokach N.A., Kuznetsov M.L., Dolgushin F.M., Tung T.Q., Molchanov A.P., Kukushkin V.Y. // Organometallics 2012, 31, 687–699;
5. Smirnov A.S., Butukhanova E.S., Bokach N.A., Starova G.L., Gurzhiy V.V., Kuznetsov M.L., Kukushkin V.Yu. // Dalton Trans. 2014, 43, 15798–15811.

СИНТЕЗ АРИЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

А. Н. Валяева, Р. С. Бегунов, Т. В. Шебунина

*Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
Российская Федерация, 150000, г. Ярославль, ул. Советская, 14
e-mail: valyaeva.asya@yandex.ru*

Ароматические конденсационные полимеры (**АКП**), содержащие в главной полимерной цепи простые эфирные связи, обладают целым комплексом полезных свойств: хорошей растворимостью, высокой хемо- и термостойкостью, а также рядом специфических свойств.

Появление подобных связей в **АКП** возможно либо в результате формирования полимера в ходе реакций S_NAr с участием бисфенолов, либо использования мономеров с уже имеющейся кислородной мостиковой группой.

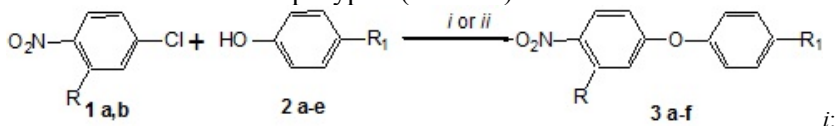
Реакции полизамещения зачастую протекают в жестких условиях, что затрудняет получение высокомолекулярных полимеров. Поэтому, предпочтительным является применение в качестве мономеров для **АКП** полядерных арилариловых эфиров.

В данной работе была поставлена задача синтеза арилариловых эфиров, содержащих гексафторизопропилиденовые фрагменты. Эти полупродукты используются при получении мономеров для полимеров с низкой диэлектрической проницаемостью.

В литературе широко представлен синтез 2,2-бис[4-(4-нитрофеноксифенил)гексафторпропана (**BIS-AFN**), проводимый двумя способами. Первый из них, включал стадии получения динатриевой соли бисфенола и последующего ее взаимодействия с 1-хлор-4-нитробензолом при 150 °С в ДМАА в течение 4 ч. Другой способ формирования **BIS-AFN** заключался в проведении реакции S_NAr 8–16 часов при кипячении в ДМФА в присутствии K_2CO_3 .

Как видно, синтез **BIS-AFN** является достаточно трудоемкой задачей. В связи с этим была исследована возможность применения ультразвуковой активации для получения высокочистых **BIS-AFN** и его производных.

Подбор условий для эффективного синтеза арилариловых эфиров осуществляли на модельных соединениях **2a-e**. В качестве субстрата применяли 1-хлор-3-R-4-нитробензол **1a,b**. Для сравнения проводили ряд аналогичных опытов, в которых активация осуществлялась только температурой (схема 1).



K_2CO_3 , ДМСО, 80 °С, 240–480 мин;

ii: K_2CO_3 , ДМСО, 80 °С, ультразвук (37 кГц), 50–120 мин.

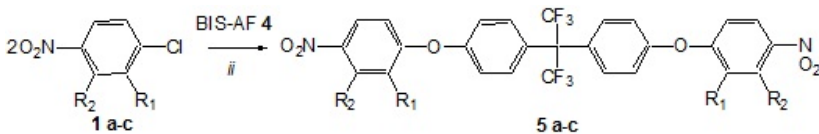
где **1** R = а) H, б) NH₂; **2** R1 = а) H, б) Cl, в) COOH, д) CH₃, е) NO₂;

3 R = а-е) H, ф) NH₂; R1 = а,б) H, в) Cl, г) COOH, д) CH₃, е) NO₂

Схема 1

Использование ультразвука позволило примерно в 4 раза сократить время синтеза дифенилоксидов **3a-d, f**, и конверсия **1a** уже через 50–60 мин (для **3a-d**) и 120 мин (для **3f**) составила более 98 %. Исключением являлась реакция получения **3e**. В этом случае 69%-ной конверсии **1a** удалось добиться при проведении реакции 6 ч.

Синтез целевых динитросоединений **5** по способу *ii* (схема 2) проводили в ДМСО при 80 °С в течение 1 ч (для **5a-b**) и 2 ч (для **5c**). Выход продуктов реакции S_NAr после кристаллизации составил 92–97 %.



ii: K_2CO_3 , ДМСО, 80 °С, ультразвук (37 кГц), 60–120 мин.

где **1, 5** а) R1,R2=H, б) R1=Cl, R2=H; в) R1=H, R2= NH₂

Схема 2

Таким образом, ультразвуковая активация позволила значительно сократить время реакции S_NAr, а также увеличить выход и чистоту получаемых арилариловых эфиров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31727 мол а, гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-3839.2015.3.

СИНТЕЗ ТЕТРАЗОЛОЦИКЛАНОПИРИМИДИНОВ В УСЛОВИЯХ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ АКТИВАЦИИ

Н. О. Василькова, М. А. Ивонин

Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского,
Российская Федерация, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
e-mail: vasilkovano@mail.ru

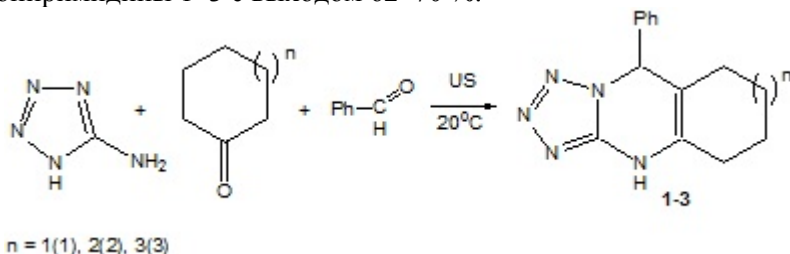
В настоящее время аминоазолы являются объектом изучения теоретической органической химии (основность, таутомерные превращения) и полиазотистыми реагентами в синтезе азаетероциклов.

Соединения, включающие азольный фрагмент, проявляют практически значимые свойства (фармакологическая активность, антикоррозионное действие и др.) [1; 2], что и предопределяет исследования по синтезу новых представителей ряда и поиску перспективных методов их получения.

Ранее нами получены тетразолопиримидины, аннелированные карбоциклами C₆-C₈, трехкомпонентной циклоконденсацией C-аминотетразол- бензальдегид- цикланон [3].

Учитывая широкое использование в современной органической химии неклассических методов и преимущества сонохимических реакций [4], мы провели трехкомпонентную конденсацию в условиях ультразвуковой активации (ультразвуковая ванна УЗВ-2.8 с ультразвуковой мощностью 230 Вт, мощностью нагрева 130 Вт, частотой ультразвукового сигнала 35 кГц).

Реакция протекает в мягких условиях при 20 °С, без растворителя, в течение 15 мин. При этом были получены тетразолоцикланопиримидины 1–3 с выходом 62–70 %.



В ЯМР ^1H спектре соединений 1–3 присутствуют синглеты протонов NH (9,14–9,74 м.д.) и $\text{H}^{9(10,11)}$ (5,96–6,08 м.д.), мультиплеты протонов алицикла (1,1–2,2 м.д.) и фенильного заместителя (7,49–7,32 м.д.). ЯМР ^{13}C спектры подтверждают строение полученных соединений.

Физические константы (температура плавления, Rf) и спектральные характеристики совпадают с ранее полученными [3].

Таким образом, использование ультразвуковой активации по сравнению с термическим воздействием позволило в 2–2,5 раза уменьшить время (15 мин вместо 30–40 мин), в 6–7 раз понизить температуру (20 °C вместо 120–150 °C) при сохранении направления реакции, что демонстрирует перспективность применения этого способа в синтезе азолозинов.

Литература

1. Al-Salahi R.A., Al-Swaidan I., Al-Omer M.A., Marzouk M.S. // *Life Science Journal*. 2013, 10, 4, 2018–2028.
2. Ablajan K., Kamil W., Tuoheti A., Wan-Fu S. // *Molecules*. 2012, 17, 1860–1869.
3. Матвеева А.А., Поплевина Н.В., Борисова Н.О., Кривенько А.П. // *Химия гетероцикл. соединений*. 2012, 12, 2000–2002.
4. Sakhno Y.I., Shishkina S.V., Shishkin O.V., Musatov V.I. et al. // *Mol Divers*. 2010, 14, 523–531.

СИНТЕЗ N-МЕТИЛ-N-[(8-ДИМЕТИЛАМИНО)НАФТ-1-ИЛ]АЛАНИНА

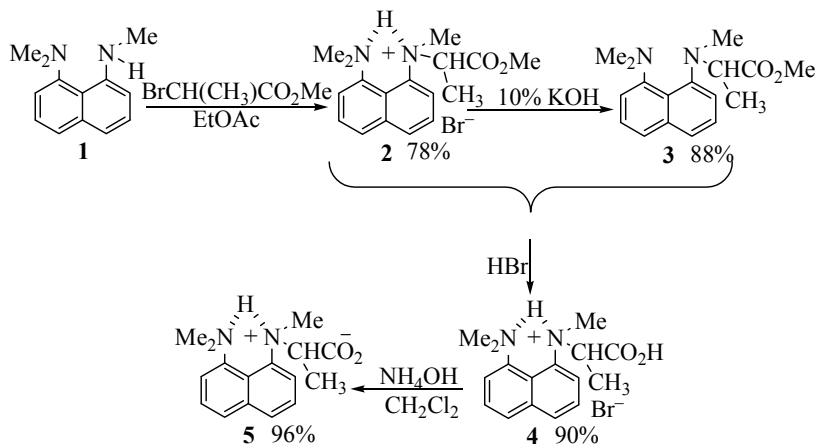
М. П. Власенко

*Южный федеральный университет,
Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге 7
e-mail: mvlasen@mail.ru*

Синтез неприродных аминокислот и их производных в настоящий момент является фундаментальной задачей современной органической химии. Синтетические аналоги аминокислот находят широкое применение для получения мономеров, используемых в создании полипептидов и модификации белков. В связи с этим, был осуществлен синтез производных «протонной губки», в которых один из атомов азота одновременно входит в состав аминокислоты. Ранее в нашей лаборатории был осуществлен синтез N-метил-N-[(8-диметиламино)нафт-1-ил]глицина [1]. Как и в первом случае, для синтеза производного аланина и «протонной губки» (схема) в качестве исходного соединения был использован 1-N,N,N'-триметил-1,8-диаминонафталин (**1**), полученный по методу, предложенному в работе [2].

Однако при кипячении реагентов в смеси сухих толуола и ацетонитрила (такой метод оказался оптимальным для синтеза производного глицина), а также в чистом толуоле, происходит сильное осмоление, вероятно из-за постепенного окисления исходного амина **1**. При перемешивании при комнатной температуре окисление замедляется, но и нужная реакция проходит очень долго (больше 1 месяца, выход 90 %). Оптимальным способом получения соли **2** стало кипячение амина **1** в сухом этилацетате в течение 130 часов с 2 эквивалентами метилбромпропионата, при этом целевой гидробромид **2** постепенно выпадает в осадок в виде почти прозрачных кристаллов смеси диастереомеров. При обработке соли **2** раствором КОН был получен эфир **3** в виде бесцветного масла, застывающего при сильном замораживании. Кислотный гидролиз соединений **2** и **3** позволяет получить с хорошим выходом соль **4**. Целевое производное аланина **5** было выделено после обработки соединения **4** раствором аммиака. Структуры всех полученных

соединений были подтверждены данными ЯМР- и масс-спектрометрии.



Схема

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований – проект № 14-03-31301.

Литература

1. Горбачева А.Ю., Власенко М.П. // Уральский научный форум «Современные проблемы органической химии»: тез. докл. Екатеринбург, 2014. С. 135.
2. Ozeryanskii V.A., Pozharskii A.F., Koroleva M.G., Shevchuk D.A., Kazheva O.N., Chekhlov A.N., Shilov G.V., Dyachenko O.A. // Tetrahedron. 2005, 61, 4221–4232.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ АЦЕТАЛЬСОДЕРЖАЩИХ α -ХЛОРОКСИРАНОВ И α -ХЛОРКЕТОНОВ С МОНОНУКЛЕОФИЛАМИ

**М. Р. Гарифулин, М. Ф. Писцов, Ф. И. Гусейнов,
А. Д. Насертдинова, О. М. Лаврова**

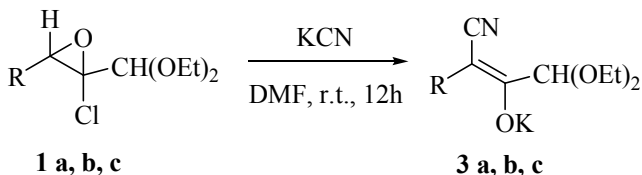
*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Российская Федерация, 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68
e-mail: gmr1103@mail.ru*

Карбонилсодержащие гетероциклические системы представляют интерес как промежуточные продукты в синтезе природных соединений, а также как потенциальные биологически активные вещества.

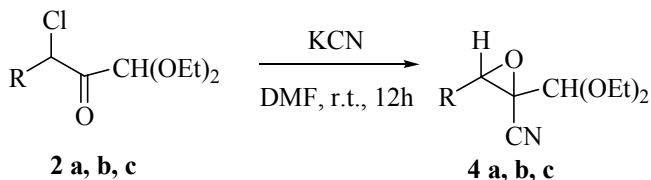
В предыдущих наших работах [1; 2] было показано, что взаимодействие ацетальсодержащих α -хлороксиранов и α -хлоркетонОВ с бинуклеофилами идет с образованием гетероциклических ацеталей. Гидролизом последних удавалось получить как сложные гетероциклические системы, так и карбальдегиды.

В рамках данной работы нами были исследованы реакции ацетальсодержащих α -хлороксиранов **1** и α -хлоркетонОВ **2** с такими нуклеофилами как цианид калия и аммиак.

Было установлено, что α -хлороксираны и α -хлоркетоны по-разному реагируют с цианидом калия. Так, реакция α -хлороксиранов с KCN в ДМФА приводит к образованию енольной формы соответствующего нитрила **3**, а в результате взаимодействия цианистого калия с α -хлоркетонОм образуется α -цианооксиран **4**.

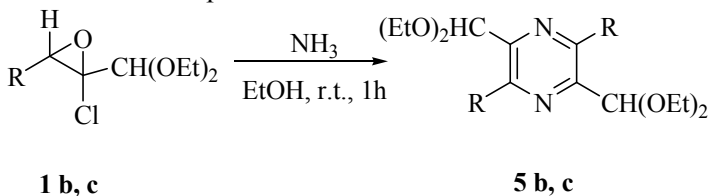


R = a - Me, b - Ph, c - p-Cl-Ph



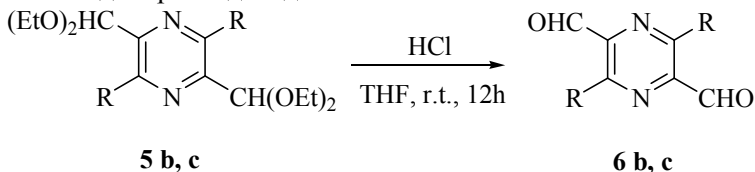
R = a - Me, b - Ph, c - p-Cl-Ph

При пропускании сухого аммиака через раствор α -хлороксирана в этаноле удалось получить 2,5-бис(диэтоксиметил)-3,6-дизамещенные пиазины **5**.



R = b - Ph, c - p-Cl-Ph

Гидролиз полученных пиазинов в среде ТГФ приводит к образованию дикарбальдегида **6**.



R = b - Ph, c - p-Cl-Ph

Структура полученных соединений доказана ЯМР ^{13}C , ^1H , ИК-спектроскопией и РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-00699А).

Литература

1. Guseinov F.I., Burangulova R.N., Mukhamedzyanova E.F., Strunin B.P., Sinyashin O.G., Litvinov I.A., Gubaidullin A.T. // Chem. Heterocyclic Compounds, 2006, 42, 943-947.
2. Гарифулин М.Р., Писцов М.Ф., Гусейнов Ф.И. // Новые направления в химии гетероциклических соединений. Ставрополь, Изд-во СКФУ, 2013, 77.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КОММЕРЧЕСКОГО КСАНТАНА

А. С. Гашевская, Е. В. Дорожко, Е. И. Короткова

*Томский политехнический университет,
Российская Федерация, 634050, г. Томск, просп. Ленина 30
e-mail: www.anyutka.kz@mail.ru*

Ксантан наиболее известный микробный полисахарид – как добавка, улучшающая качество самых различных пищевых продуктов. Продуцентами этого полисахарида является *Xanthomonas campestris*. Ксантан состоит из пентасахаридной цепи, сходной с целлюлозой и ответвлений от основной цепочки, представленных маннозой, глюкуроновой кислотой, глюкозой, ацетатом и пируватом. Для контроля качества пищевого ксанта́на необходимо учитывать примеси белка и нуклеиновых кислот, загрязняющие основной продукт при биотехнологическом производстве ксанта́на. Кроме того, необходимо контролировать содержание углеводов и глюкуроновой кислоты.

Поэтому целью работы являлось определение белка в образцах коммерческого ксанта́на биуретовым методом и методом Бредфорда, согласно государственной фармакопеи XII (ОФС 42–0053–07), общего содержания глюкозы и глюкуроновой кислоты в образцах коммерческого ксанта́на.

Коммерческий ксантан для исследования был приобретен у китайской компании Company Plasma Product Specification.

Для получения достоверных данных по содержанию белка в образцах ксанта́на необходимо использовать как минимум два метода. Биуретовый метод позволяет определить белок в образцах ксанта́на с небольшой погрешностью, низкой чувствительностью к посторонним веществам, а метод Бредфорда – с высокой чувствительностью, надежностью и точностью. Содержание белка в образцах ксанта́на определяли с использованием градуировочного графика спектрофотометрическим методом. В качестве стандартного раствора использовали бычий сывороточный альбумин (Sigma-Aldrich, США). Градуировочные графики зависимости оптической плотности от концентрации белка в биуретовом методе и методе Бредфорда представлены на рис.

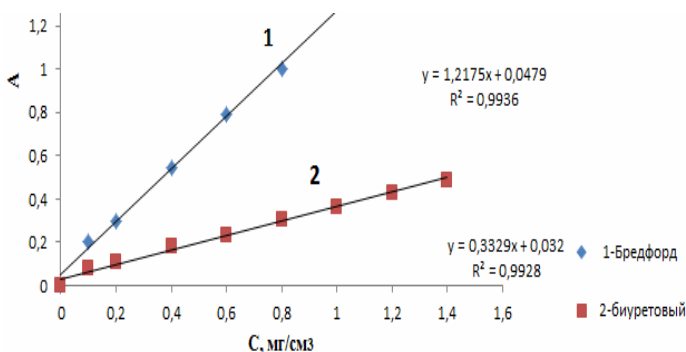


Рис. Градуировочный график зависимости оптической плотности реактива Бредфорда и биуретового комплекса от концентрации белка мг/см³

Для исследования образцов ксантана на наличие примесей белка приготовили растворы с концентрацией $3,6 \cdot 10^{-5}$ мг/мл, $14 \cdot 10^{-5}$ мг/мл и $31 \cdot 10^{-5}$ мг/мл.

Отсутствие поглощения при 595 и 540 нм свидетельствуют об отсутствии примесей белка в образцах ксантана. Таким образом, наличие примесей белка в пищевом ксантане не обнаружено.

Для определения общего содержания углеводов в пересчете на глюкозу в образцах ксантана использовался фенол-серноокислый метод. В основу количественного определения глюкозы в исследуемом образце ксантана положена реакция образования ауринового красителя, имеющего в видимой области спектра максимум поглощения в диапазоне $\lambda_{\text{max}} = 483\text{--}485$ нм. Общее содержание углеводов в образце ксантана в пересчете на глюкозу составило $52,0 \pm 3$ %.

При определении глюкуроновой кислоты образцах ксантана использовался карбазол – серный метод, основанный на цветной реакции карбазола с продуктами окисления моносахаров, образующихся после разрушения полимерных молекул концентрированной серной кислотой. Измерение оптической плотности проводилось при 525 ± 2 нм. Содержание глюкуроновой кислоты в образце ксантана составило 17 ± 1 %.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Госзадания «Наука».

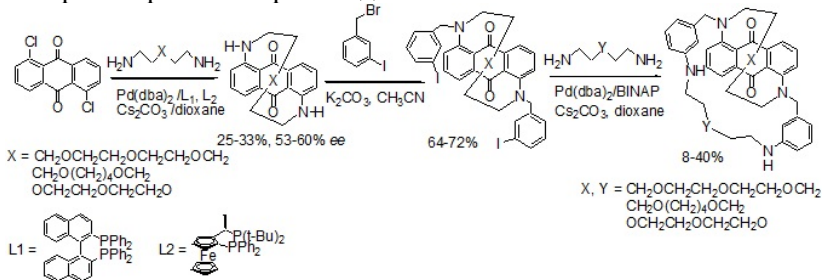
СИНТЕЗ ХИРАЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ И МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ Pd(0)-КАТАЛИЗИРУЕМОГО АМИНИРОВАНИЯ

О. К. Григорова¹, А. Д. Аверин^{1,2}, И. П. Белецкая^{1,2}

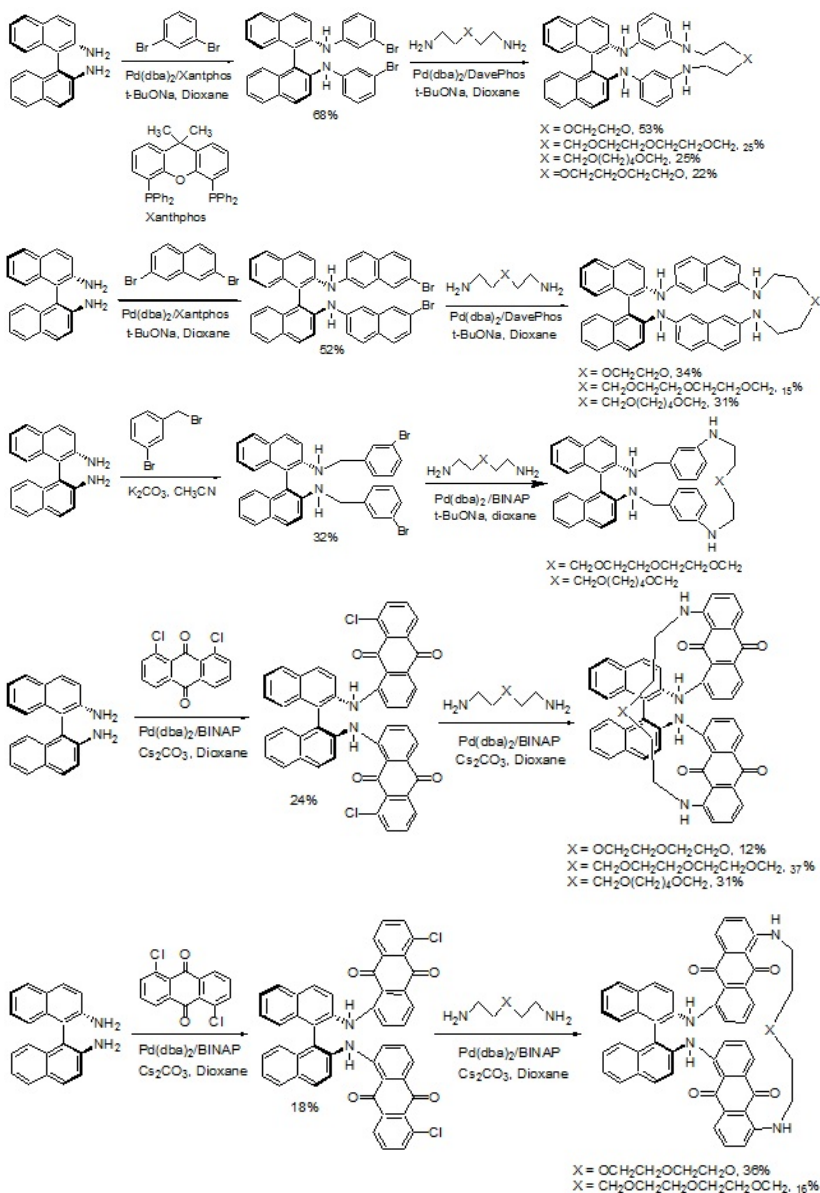
¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинские Горы, 1–3
e-mail: grigorovao@gmail.com

С помощью палладий-катализируемого аминирования синтезированы макроциклы на основе 1,5-дизамещенного антрахинона, содержащие оксадиаминовые линкеры и обладающие планарной хиральностью. Данные соединения были модифицированы 3-иодбензильными заместителями и введены в реакции Pd(0)-катализируемой макроциклизации, в результате которой получены планарно-хиральные криптаннды.



Макроциклические соединения, содержащие элементы C2-хиральности, синтезированы на основе оптически активного 2,2'-диаминобинафтила. Каталитическим и некаталитическим способами они были модифицированы галогенарильными заместителями, и в результате Pd(0)-катализируемого аминирования на их основе получены разнообразные хиральные макроциклы, содержащие фенольные, нафтильные и антрахиноновые спейсеры, а также оксадиаминовые линкеры.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-03-04698.

РЕАКЦИИ АЗОСОЧЕТАНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РЯДУ БЕНЗОПИРРОЛОИМИДАЗОЛОНОВ

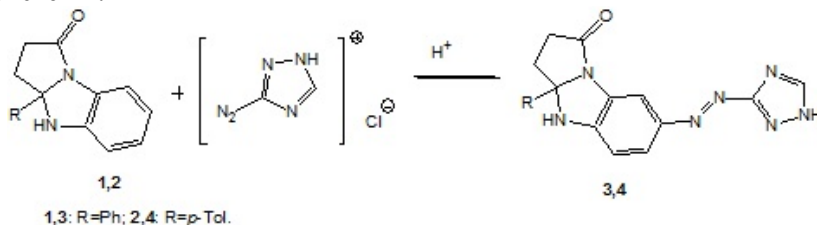
Д. В. Григорьева¹, В. С. Гринёв², А. Ю. Егорова¹

¹ *Институт Химии НИУ СГУ им. Н.Г. Чернышевского,
Российская Федерация, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, корп. 1*

² *Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН,
Российская Федерация, 410049, г. Саратов, просп. Энтузиастов, 13
e-mail: dianagrignorevav@yandex.ru*

Особенности строения изучаемых соединений, имеющих сочлененное пирролидоновое и бензимидазольное кольца, позволяют проводить различные синтетические трансформации этих молекул.

Нами были выявлены закономерности в протекании реакции азосочетания, где атака электрофильной частицы направлена по наиболее электронноизбыточному положению 7 трициклической системы.



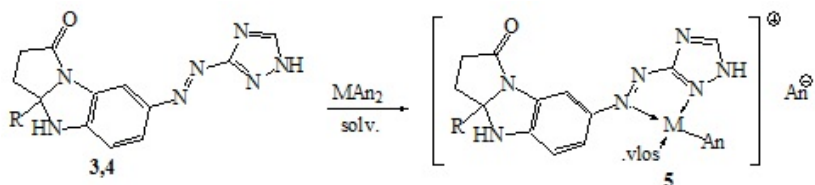
Полученные азосоединения **3** и **4** представляют собой кристаллы ярко-красного цвета. По данным ИК спектроскопии они охарактеризованы как 7-((1*H*-1,2,4-триазол-3-ил)дiazенил)-3а-арил-2,3,3а,4-тетрагидро-1*H*-бензо[*d*]пирроло[1,2-*a*]имидазол-1-оны.

Введение (гетеро)донорных групп, способных образовывать координационные связи с металлами переменной валентности, позволяет использовать их в качестве сложнопостроенных лигандов.

Ранее нами было установлено, что 3а-замещённые 2,3,3а,4-тетрагидро-1*H*-бензо[*d*]пирроло[1,2-*a*]имидазол-1-оны взаимодействуют с хлоридом палладия и с хлоридом никеля, образуя комплексные соединения, в которых сайтом связывания металла является азотриазольный фрагмент [1].

Нами получен новый комплекс при взаимодействии 3а-замещённых 2,3,3а,4-тетрагидро-1Н-бензо[*d*]пирроло[1,2-*a*]имидазол-1-онов с ацетатом меди(II). Реакцию проводили в ацетонитриле при комнатной температуре при соотношении реагентов 1 : 1 (азолиганд – соль металла).

В результате получены кристаллические вещества с температурой плавления свыше 300 °С.



5: R = *p*-Tol; MAAn₂ = Cu(OOCCH₃)₂; solv. = MeCN.

Связи, возникающие в ходе комплексообразования, носят координационный характер и образуются с помощью свободных электронных пар атомов азота азогруппы и триазольного кольца. Во внутреннюю координационную сферу входят атом меди, органический лиганд, молекула растворителя и один нитрил-анион. Второй нитрил-анион уравнивает заряд внутренней сферы.

Структуры полученных соединений доказаны данными элементного анализа, ИК и масс-спектрометрии.

Таким образом, установлено, что координация с ионом меди(II) осуществлялась за счёт атомов азота азогруппы и одного из атомов азота триазольного цикла.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-03-00318).

Литература

1. Гринёв В.С., Егорова А.Ю. // Тез. докл. Всерос. науч. конф. (с междунар. участием) «Успехи синтеза и комплексообразования». РУДН. М., 2011, 167.

ТОЗИЛАТ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

И. В. Горбенко, А. С. Ганин

*Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1*

Дигидрокверцетин (ДГК) является вполне доступным биофлавоноидом, обладающим широким спектром биологической активности, к примеру – является мощным антиоксидантом (рис.) [1].

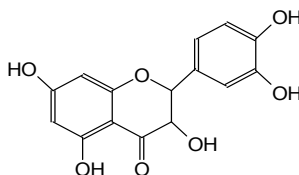


Рис. Дигидрокверцетин

Наличие 5 гидроксильных групп открывает возможность использовать нуклеофильные свойства ДГК в реакциях с различными субстратами. Изменяя структуру ДГК введением специальных (так называемых фармакофорных) групп, можно расширить как биологическую активность в целом, так и антиоксидантную – в частности.

В докладе рассматриваются условия проведения реакции тозилрования ДГК, влияние параметров проведения реакции (время, температура, концентрации реагентов, растворитель) на степень замещения гидроксильных групп.

Реакцию ДГК с тозилхлоридом проводили в среде ацетона в присутствии триэтиламина, ход реакции контролировали методом ВЭЖХ.

Отдельное внимание уделяли гидролизу тозилрованного ДГК. Строение полученных продуктов изучали методами ЯМР ^1H , ^{13}C , УФ- и ИК-спектроскопии.

Литература

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

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ДИИМИНОВЫХ АНИОН-РАДИКАЛОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ БРУКХАРТА, МЕТОДОМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

Н. С. Гуринович, С. К. Петровский

*Иркутский государственный университет
Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1*

Каталитические системы брукхартовского типа представляют собой комплексы никеля и палладия с дииминовыми лигандами, активируемые алюминийорганическими соединениями, в частности, метилалюмоксаном (МАО) [1]. За последние двадцать лет данные системы получили широкое распространение в промышленности благодаря своей исключительной способности к полимеризации и сополимеризации этилена и пропилена в сравнительно мягких условиях с получением широкого спектра продуктов (в зависимости от выбранного металла – никеля или палладия – и структуры дииминового лиганда).

Ранее [2] было показано, что в процессе функционирования каталитических систем брукхартовского типа образуются два типа парамагнитных частиц, одним из которых является одновалентный никель, другим – анион-радикал дииминового лиганда. Выяснение механизма образования, структуры и формы нахождения дииминового анион-радикала в системе в каталитическом процессе является важным шагом к установлению механизма катализа.

В данной работе нами проведена серия экспериментов с модельными системами на основе комплексов анион-радикалов дииминовых лигандов бис-(2,6-диизопропилфенил)-диазабутадиена и бис-N,N'-(2,6-диизопропилфенил)-бис-иминоаценафтена (DPP-DAB, DPP-BIAN) со щелочными металлами и метилалюмоксаном в различных растворителях – толуоле и тетрагидрофуране. Также произведено моделирование спектров анион-радикалов с помощью программы, реализованной в среде MathCad. Было произведено сравнение смоделированных спектров, спектров анион-радикалов модельных систем и спектров анион-радикалов, зарегистрированных в реальной функционирующей брукхартовской системе. В

ходе экспериментов установлено, что накопление в каталитической системе анион-радикальных частиц происходит одновременно с дезактивацией катализатора в ходе каталитического процесса, что согласуется с литературными данными [3]. Было установлено также, что анион-радикалы дииминовых лигандов в системе существуют в виде комплексов $AlR_2L^{\cdot-}$, где $L^{\cdot-}$ – анион-радикал дииминового лиганда, R – алкильный, главным образом метильный заместитель.

Работа была выполнена при поддержке гранта ИГУ № 091-14-213.

Литература

1. Brookhart M., Ittel S.D., Johnson L.K. // Chem. Rev. 2000, 100, 1169–1203.
2. Петровский С.К., Сараев В.В., Крайкивский П.Б., Гуринович Н.С., Матвеев Д.А., Бочарова В.В. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2013, 6, 1323–1326.
3. Scott J., Gambarotta S., Korobkov I., Knijnenburg Q., de Bruin B., Budzelaar P.H.M. // J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 17204–17206.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРОВ ФЕРРОЦЕНОЛА КАТАЛИЗОМ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБЕНАМИ

М. С. Денисов

*Институт технической химии УрО РАН,
Российская Федерация, 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3
e-mail: m189@mail.ru*

N-гетероциклические карбены (ННС) – широко используемые лиганды в катализаторах металлокомплексного катализа [1–3]. Менее известно свойство ННС выступать катализаторами сами по себе [4]. Нами оптимизирована органокаталитическая (без металла) реакция этерификации аренбороновых кислот и альдегидов в окислительных условиях (кислород воздуха), приводящая к сложным эфирам фенолов [5]. В настоящей работе демонстрируется практическая польза этой реакции.

Ферроценол известен как неустойчивое вещество, поэтому получение его сложных эфиров традиционными методами проблематично. Большинство известных эфиров ферроценола было получено «окружным» путем, а именно реакцией йодферроцена с карбоновыми кислотами. Мы же предлагаем метод для получения эфиров ферроценола из ферроценбороновой кислоты [6], которые традиционными способами не доступны (**1–4**, **6**, **7**) либо их получение затруднено (**5**, **8**). Мы считаем, что разработали превосходный метод получения эфиров ферроценола, который отличается от предыдущих методик своей простотой (схема).

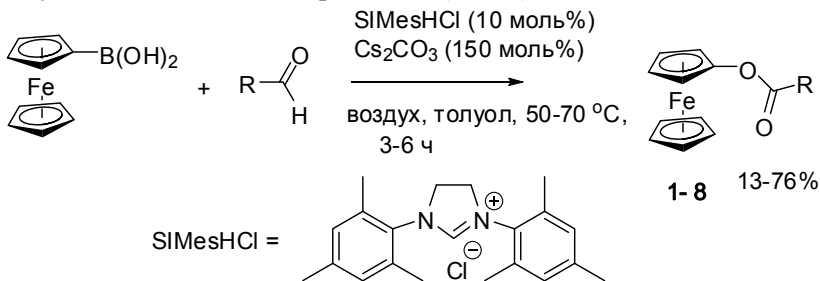


Схема. Получение эфиров ферроценола: R = 2-пиридил (**1**); 3-пиридил (**2**); 4-пиридил (**3**); 2-тиенил (**4**); стирил (**5**); 3,4-(MeO)₂C₆H₃ (**6**); 3,4,5-(MeO)₃C₆H₂ (**7**); ферроценил (**8**).

Осуществлен рентгеноструктурный анализ изоникотината ферроценола (3) (рис.). Следует отметить, что его 2- и 3-замещенные изомеры (1, 2) нестабильны и разлагаются при хранении в течение нескольких дней.

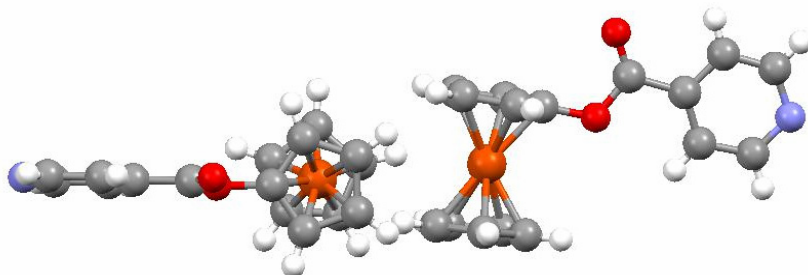


Рис. РСА изоникотината ферроценола

Структура и чистота веществ (1–8) подтверждена элементарным анализом, методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК спектроскопии и хромато-масс спектрометрией. Для соединений (3–8) осуществлена цикловольт-амперометрия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-31168 мол_а).

Литература

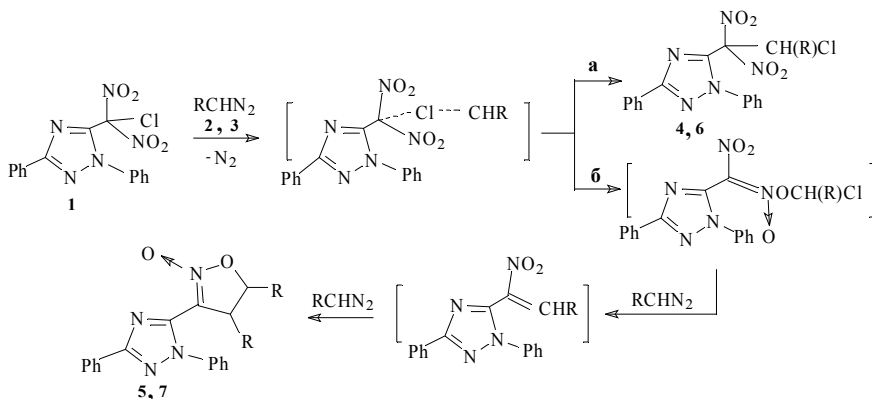
1. Глушков В.А., Теплых Е.Н., Денисов М.С., Горбунов А.А. // Журн. орган. химии. 2012, 48, 6, 818–822.
2. Глушков В.А., Горбунов А.А., Денисов М.С., Карманов В.И. // Журн. орган. химии. 2013, 49, 7, 1077–1081.
3. Денисов М.С., Усатых И.С., Горбунов А.А., Майорова О.А., Глушков В.А. // Журн. орган. химии. 2014, 50, 5, 716–721.
4. Mahatthanachal J., Vode J.W. // Accounts of chemical research. 2014, 47, 2, 696–707.
5. Денисов М.С., Горбунов А.А., Глушков В.А. // Журн. орган. химии. 2015, 51, 1, 89–93.

5-ДИНИТРОХЛОРМЕТИЛ-1,3-ДИФЕНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ В РЕАКЦИИ С ДИАЗОМЕТАНОМ И ДИАЗОЭТАНОМ

В. В. Елина, Н. А. Щурова, А. Г. Тырков

*Астраханский государственный университет,
Российская Федерация, 414000, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1
e-mail: fibi_cool@list.ru*

Изучены реакции 5-динитрохлорметил-1,3-дифенил-1,2,4-триазола **1** с диазометаном **2**, диазоэтаном **3** и установлено, что замещенный динитрометилтриазол **1** взаимодействует с диазосоединениями по двум маршрутам **а** и **б**, приводя к синтезу разделяемой методом колоночной хроматографии смеси продуктов С-алкилирования **4,6**, а также N-оксидов изоксазолина **5,7**.



R=H (2,4,5); CH₃ (3,6,7)

Характер продуктов реакции позволяет предположить, что в данном случае, вероятно, реализуется схема, предложенная для взаимодействия галогенпроизводных тринитрометана с диазоалканами [1]. По-видимому, в процессе взаимодействия, в результате атаки диазометаном или диазоэтаном по атому хлора молекулы 5-динитрометилтриазола **1** и последующей миграции Cl⁺ к углероду диазокомпоненты может генерироваться соответствующий амбидентный анион. Последний стабилизируется по маршруту **а**, вероятно, присоединением хлоралкильного фрагмента по атому угле-

рода аниона с формированием связи С-С в продукты **4,6** или по маршруту **6** по атому кислорода аниона с формированием связи С-О в первичные продукты О-алкилирования – нитроновые эфиры. Последние, в свою очередь, реагируя с избытком диазоалканов, последовательно превращаются через замещенные этены в циклические эфиры – N-окиси изоксазолина **5,7**.

Структура полученных веществ установлена методами ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии, масс-спектрометрии, а состав данными элементного анализа.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (грант № 01201259085).

Литература

1. Фридман А.Л., Габитов Ф.А., Сурков В.Д. // Журн. орган. химии. 1972, 8, 12, 2457–2462.

АНАЛИЗ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ

Н. М. Еремеева, Е. С. Свешникова, Л. Г. Панова

*Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО Саратовский
государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина,
Российская Федерация, 413100, г. Энгельс, пл. Свободы, 17
e-mail: natali.eremeeva90@gmail.com*

Разработан способ получения нефтесорбента на основе оболочки гречихи (ОГ), прошедшей предварительную технологическую подготовку, заключающуюся в ее модификации соединениями, инициирующими процессы карбонизации при термической обработке в интервале температур 300–700 °С. При этом достигается увеличение выхода готового нефтесорбента в 2–4 раза и обеспечивается возможность получения пористых структур заданных размеров.

Адсорбция тесно связана со свойствами функциональных групп и морфологией поверхности сорбента. Что касается морфологии сорбента, то определяющим является наличие полых структур, образующих развитую площадь поверхности, доступную для адсорбции.

Оценка пористости разработанного материала проводилась на основании различных методик. В данной работе использовался набор модельных сорбатов (краситель метиленовый голубой и йод), которые рассматриваются как «молекулярные щупы» для определения микро- и мезопор. По величине сорбционной активности йода можно судить о содержании в сорбенте микропор с размерами эффективных диаметров 0,6–1,5 нм, а по сорбции метиленового голубого – о содержании мезопор, имеющих размеры 1,5–50 нм.

Активность по метиленовому голубому с увеличением температуры термообработки до 500 °С возрастает. Данный факт свидетельствует об увеличении размера пор в материале (рис. 1).

Однако в диапазоне температур 500–700 °С значения сорбционной активности практически равны, что говорит о прекращении формирования мезопористой структуры материала.

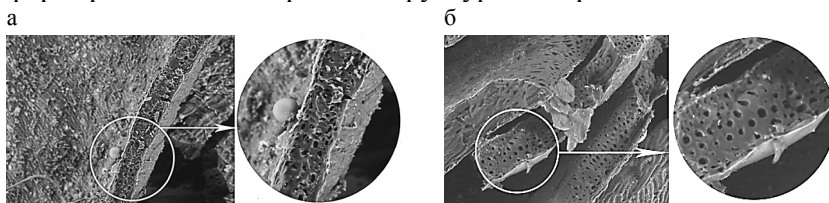


Рис. 1. СЭМ-изображение структуры ОГ, термообработанной в течение 1 мин при температурах, °С: а – 450; б – 500 (увеличение 500)

С увеличением температуры термообработки свыше 500 °С возрастает количество микропор, что подтверждается повышением сорбционной активности сорбента по йоду (рис. 2).

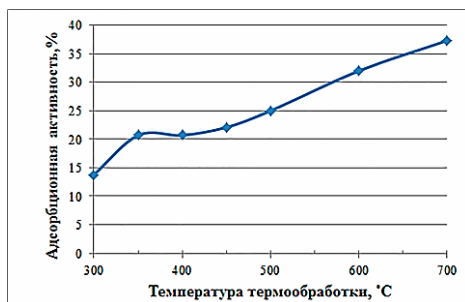


Рис. 2. Зависимость адсорбционной активности по йоду от температуры термообработки

Данный факт, в свою очередь, подтверждается изменением сорбционной емкости по электролитам: соляной кислоте и гидроксиду натрия. Уменьшение с ростом температуры термообработки сорбционной емкости по щелочи и повышение сорбционной емкости по кислоте свидетельствует об увеличении в ОГ микропор. Такие различия в сорбционной емкости при использовании различных электролитов связаны с меньшими размерами ионов водорода в сравнении с гидроксил-ионами.

Оценена в статических условиях сорбция нефти и отработанного моторного масла с поверхности воды, составляющая до 6,3 и 5,2 г/г соответственно, и подтверждена сохранность плавучести сорбентов в течение 20 сут.

СИНТЕЗ МЕДНОГО КОМПЛЕКСА N-(2-ПИРИДИЛМЕТИЛ)ИМИНОДИТАУРИНА

Е. О. Землякова¹, П. А. Слепухин², А. В. Пестов²

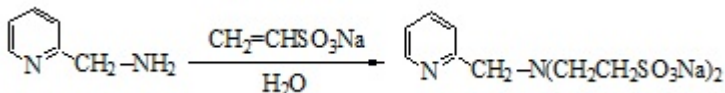
¹Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

²Институт органического синтеза УрО РАН,
Российская Федерация, 620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22
e-mail: kottazem@mail.ru

Координационные соединения широко используются в таких прогрессивных областях как металлокомплексный катализ органических реакций, для создания новых медицинских препаратов, элементов молекулярной электроники и нелинейной оптики. Только в случае соединений сложного строения, содержащих в своем составе лиганды с дентатностью больше двух, создается возможность полихелатирования, что обеспечивает проявление уникальных свойств координационных соединений. Изучение строения координационных соединений дает возможность сформулировать выводы, характеризующие как фундаментальные проблемы формирования координационных соединений, так и прикладное значение их использования.

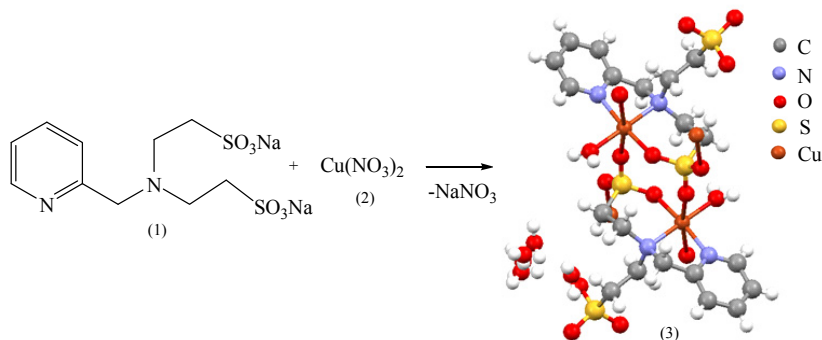
Данная работа направлена на разработку новых хелатирующих лигандов – N-производных 2-аминоэтансульфокислоты с использованием реакции аза-Михаэля и оценку их комплексобразующих свойств.

Синтез N-(2-пиридилметил)иминодитаурина осуществляли по реакции нуклеофильного присоединения по Михаэлю 2-пиколиламина к винилсульфонату натрия в воде.



Реакцию осуществляли путем кипячения растворов с обратным холодильником (24 ч). Конверсия составила 94 %, продукт очищен перекристаллизацией из этанола в присутствии соляной кислоты, выход составил 85 %. Состав и строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР ¹H спектроскопии и элементного анализа.

С полученным лигандом синтезированы комплексы Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} и Mn^{2+} . Использование хлоридов соответствующих металлов приводит к образованию основных солей, которые нерастворимы в воде. С целью предотвратить образование основных нерастворимых солей далее использовали сульфаты и нитраты соответствующих металлов. Действительно, были получены комплексы меди(II), никеля(II) и кобальта(II), состав которых соответствовал составу стехиометрической соли. В случае комплекса меди(II) удалось получить монокристаллы и провести рентгеноструктурный анализ.



По данным РСА, кристаллы (3) моноклинные, пространственная группа $P 1 21/c 1$, $a = 11,2986(5) \text{ \AA}$, $b = 21,3011(8) \text{ \AA}$, $c = 7,4884(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90,00^\circ$, $\beta = 108,993(6)^\circ$, $R_1 = 0,0320$, $wR_2 = 0,0934$. Комплекс формального состава $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ биядерный, металлоцентры находятся в октаэдрическом координационном окружении, экваториальная плоскость формируется из атомов азота пиридина и иминогруппы и атомов кислорода сульфогруппы и молекулы воды. На аксиальной оси находятся атомы кислорода сульфогруппы соседнего лиганда (1) и атом кислорода сульфогруппы соседней молекулы. Расстояние $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ внутри молекулы составляет $5,273 \text{ \AA}$, между молекулами – $5,313 \text{ \AA}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-31842 мол_а.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ И КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ БЕЛКА В СОСТАВЕ УГЛЕВОД-БЕЛКОВОГО КОМПЛЕКСА КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ

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

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

В настоящее время установлено присутствие углевод-белкового комплекса (УБК) в коре лиственницы, получение которого было показано нами ранее [1]. Работами Ивановой Н.В. с соавторами разработана лабораторная схема выделения кислых полисахаридов коры лиственницы, получена их общая физико-химическая характеристика, исследованы отдельные структурные элементы макромолекулы пектинового полисахарида [2–4]. При этом наличие белка в пектине рассматривалось как присутствие сопутствующей примеси, хотя зачастую его доля была весьма значительной (до 15–17 % по элементному азоту).

В настоящее время существует большое количество аналитических и физико-химических методов определения белка в составе различных биологических объектов, в зависимости от которых находится адекватность их выбора. Одним из основных методов анализа белковых составляющих углевод-белковых комплексов является кислотный гидролиз и аминокислотный анализ. Для оценки количественного содержания белка в составе растительных объектов широко используется метод Лоури [5].

В задачи нашего исследования входит определение гомогенности образцов УБК из коры лиственницы, оценка содержания белка в различных образцах коры лиственницы сибирской (*Lárix sibirica* L.), заготовленной в июле и декабре 2013 г., в июле 2014 г. в окрестностях г. Иркутска и в Братском районе, и лиственницы каяндера (*Lárix cajandery* M.), заготовленной в августе 2014 г. в районе верховья реки Колымы; оценка содержания общего азота в зависимости от способа очистки образцов от низкомолекулярных азотсодержащих примесей, обусловленных использованием оксалата аммония для гидролиз-экстракции УБК и выбор методов качественного и количественного определения содержания белка в их составе.

Общее содержание азота в исследованных образцах до и после ультрафильтрации, а также после депротеинизации по методу Севага представлено в табл.

Таблица

Сравнительная характеристика содержания азота в УБК

Период заготовки коры	Содержание элементного азота		
	До очистки	После очистки методом ультрафильтрации	После обработки по методу Севага
Июль 2013	12,56	10,40	8,215
Декабрь 2013	18,93/18,68	18,40	16,76
Июль 2014	15,09	13,18	16,43
Август 2014	15,95	-	-

Во всех случаях можно отметить незначительное снижение азота в зависимости от способа очистки и обработки УБК, которое обусловлено, во-первых, небольшой долей примесных низкомолекулярных азотсодержащих солей, во-вторых, значительно большей долей азота белковой природы. Высокое содержание азота в образцах после депротеинизации может также свидетельствовать о наличии прочно ассоциированных связей в УБК. Работа в данном направлении продолжается.

Предполагается, что на основе этого технологического продукта комплексной переработки биомассы лиственницы будут разрабатываться новые инновационные препараты для медицинской и пищевой промышленности [2].

Литература

1. Золотарева Е.Е., Трофимова Н.Н., Бабкин В.А. // Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи 2014: тез. докл. Всерос. науч. конф. с междунар. участием. Иркутск, 26–28 мая 2014 г. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2014. С. 88–90.
2. Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов / В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова, Н.Н. Трофимова ; отв. ред. А.А. Семенов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. 236 с.
3. Иванова Н.В., Оводова Р.Г., Бабкин В.А. // Химия растит. сырья. 2006, 1, 15–20.
4. Ivanova N., Trofimova N., Eskova L., Babkin V. // International Journal of Carbohydrate Chemistry. 2012, 2012, Article ID 459410, 9.
5. Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J. // J. Biol. Chem. 1951, 193, 1, 265–275.

КОНСТРУИРОВАНИЕ БЕНЗОБИСИМИДАЗОЛЬНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ АЛЬДЕГИДОВ С 1,2,4,5-ТЕТРААМИНОБЕНЗОЛОМ

**А. В. Иванов, В. С. Щербакова, О. Ю. Дорофеев,
Л. Н. Собенина, Б. А. Трофимов**

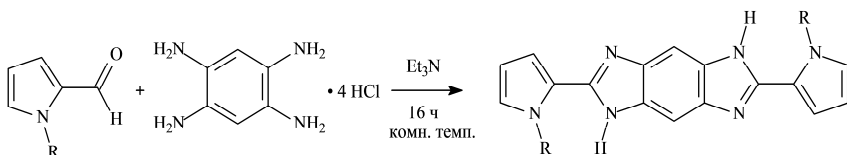
*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1*

Бензобисимидазолы и соединения на их основе проявляют биологическую активность, как антираковые агенты. Производные бензимидазола являются мощными соединениями для лечения опухолей, их активность в 300 раз выше лекарственного препарата митомицина С [1]. Функционализированные *N*-замещенные ацены становятся ключевыми компонентами высокотехнологичных материалов, применяются для изготовления фотоэлектронных устройств [2].

Согласно некоторым литературным данным бензобисимидазолы получают нагреванием реакционной смеси при температуре выше 100 °С от 2 до 36 ч, либо многократным кипячением от 16 до 18 ч [1–3].

Доступные [4; 5] пиррол-2-карбальдегиды являются удобными строительными блоками для тонкого органического синтеза. С целью получения перспективных фармакологических препаратов и мономеров перспективных полимеров с заданными свойствами на основе биологических пирролов мы синтезировали ряд соответствующих бензобисимидазольных систем.

Реакцию пиррол-2-карбальдегидов с 1,2,4,5-тетрааминобензолом осуществляли в этаноле при комнатной температуре за 16 часов в присутствии основания Et₃N. При этом образуются целевые бензобисимидазолы с неоптимизированным выходом 16–69 %.



Таким образом, нами разработан удобный и эффективный метод синтеза ранее неизвестного класса дипирролов, разделенных бензобисимидазольным спейсером, перспективных мономеров и строительных блоков для создания высокотехнологичных материалов и перспективных биологически активных веществ.

Литература

1. Fagan V., Bonham S., Carty M. P., Aldabbagh F. // *Org. Biomol. Chem.* 2010, 8, 3149–3156.
2. Zhao J., Wong J., Gao J., Li G., Xing G., Zhag H., Sum T., Yang H. Y., Zhao Y., Kjelleberg S. L. A., Huang W., Loo S. C. J., Zhang Q. // *RSC Adv.* 2014, 4, 17822–17831.
3. Huang J., Li G., Wu Z., Song Z., Zhou Y., Shuai L., Weng X., Zhou X., Yang G. // *Chem. Commun.* 2009, 902–904.
4. Mikhaleva A.I., Zaitsev A.B., Ivanov A.V., Schmidt E.Yu., Vasil'tsov A.M., Trofimov B.A. // *Tetrahedron Lett.* 2006, 47, 3693–3696.
5. Mikhaleva A.I., Ivanov A.V., Skital'tseva E.V., Ushakov I.A., Trofimov B.A. // *Synthesis.* 2009, 4, 587–590.

СИНТЕЗ АЛКИЛ 2-(1,5,3-ДИТИАЗЕПАН-3-ИЛ)- АЛКАНОАТОВ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ АМИНОКИСЛОТ

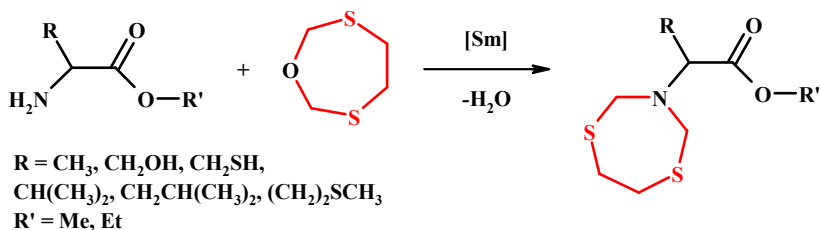
**Р. А. Исмагилов, Е. Б. Рахимова, А. Г. Ибрагимов,
У. М. Джемилев**

*Институт нефтехимии и катализа РАН,
Российская Федерация, 450075, г. Уфа, просп. Октября, 141
e-mail: rakhimovaelena@mail.ru*

Среди большого разнообразия гетероциклических соединений особый интерес и практическую ценность представляют насыщенные *O,S,N*-гетероциклы, которые обладают комплексом полезных свойств [1; 2] и зарекомендовали себя в качестве эффективных сорбентов драгоценных металлов, селективных комплексообразователей, а также бактерицидных, противомикробных, фунгицидных и противовоспалительных агентов.

В продолжение проводимых исследований в области синтеза насыщенных *O,S,N*-содержащих гетероциклов, а также с целью разработки препаративного метода получения *N*-замещенных 1,5,3-дитиазепанов мы изучили реакцию рециклизации 1-окса-3,6-дитиациклогептана [3–5] с помощью эфиров аминокислот.

Установлено, что при взаимодействии 1-окса-3,6-дитиациклогептана с эфирами аминокислот в соотношении 1:1 под действием 5 мол.% катализатора $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в условиях (20 °С, 3 ч, $\text{EtOH}-\text{CHCl}_3$) образуются алкил 2-(1,5,3-дитиазепан-3-ил)алканоаты с выходами 72–95 %.



Структура новых алкил 2-(1,5,3-дитиазепан-3-ил)алканоатов установлена на основании данных ЯМР ^1H и ^{13}C с привлечением двумерных гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерных (HSQC, HMBC) экспериментов ЯМР. Предложенные структуры подтверждаются регистрацией молекулярных пиков в масс-спектрах с матрично индуцированной лазерной десорбцией положительных ионов и время-пролетной регистрацией в отражательном режиме (MALDI TOF/TOF).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 14-03-00240-а, 14-03-97023-р_Поволжье_а).

Литература

1. Ameta K.L., Pawar R.P., Domb A.J. // Nova Science Publishers, Inc., 2012. 319 p.
2. Ахметова В.Р., Рахимова Е.Б. // Журн. орган. химии. 2014, 50, 12, 1727–1749.
3. Rakhimova E.B., Efremova E.A., Bushmarinov I.S., Goloveshkin A.S., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. // Tetrahedron Lett. 2012, 53, 32, 4225–4227.
4. Рахимова Е.Б., Исмагилов Р.А., Мещерякова Е.С., Зайнуллин Р.А., Халилов Л.М., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. // Химия гетероцикл. соединений. 2014, 5, 782–787.
5. Рахимова Е.Б., Мещерякова Е.С., Халилов Л.М., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. // Журн. орган. химии. 2014, 50, 11, 1627–1630.

РАЗРАБОТКА ОДНОРЕАКТОРНЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА, СОДЕРЖАЩИХ СЕРУ, СЕЛЕН И ТЕЛЛУР

**Р. С. Ишигеев¹, Д. А. Малинович², В. А. Потапов¹,
С. В. Амосова¹**

¹ *Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,*

Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1

² *Иркутский государственный аграрный университет им. А.А. Ежевского,*

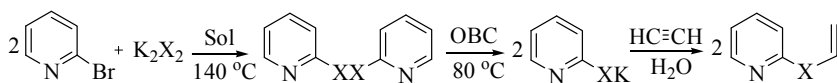
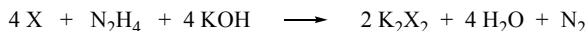
Российская Федерация, 664038, Иркутская обл., пос. Молодежный

e-mail: ishigeev@irioch.irk.ru

Производные пиридина представляют собой важный класс гетероциклических соединений, представители которых проявляют высокую биологическую активность. Нами разработаны эффективные одnoreакторные методы синтеза новых производных пиридина, содержащих серу, селен и теллур.

На основе элементарных халькогенов, ацетилен и 2-бромпиридина разработаны эффективные способы получения ранее неизвестных 2-винилселанилпиридина и 2-винилтелланилпиридина.

Одnoreакторным методом из элементарных халькогенов, ацетилен и 2-бромпиридина в основно-восстановительных системах КОН/ДМСО (ДМФА, ГМФТА)/гидразингидрат 2-винилселанил- и телланилпиридины получены с выходом 52–64 %.



X = Se, Te; Sol = ДМСО, ДМФА, ГМФТА

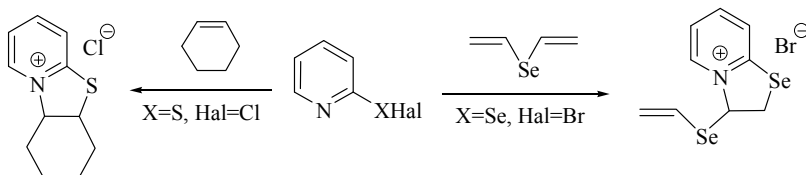
OBC: основно-восстановительные системы КОН/Sol/N₂H₄/H₂O

Реализация метода включает в себя следующие стадии:
1) генерацию диселенида или дителлурида калия из элементарных халькогенов под действием КОН и гидразингидрата; 2) взаимодействие дихалькогенидов калия с 2-бромпиридином с образованием бис(2-пиридил)дихалькогенидов; 3) восстановление бис(2-

пиридил)дихалькогенидов гидразином в присутствии КОН до 2-пиридинхалькогенолатов калия; 4) нуклеофильное присоединение 2-пиридинхалькогенолатов калия к ацетилену.

Развивается эффективный подход к новым конденсированным производным пиридина, основанный на реакциях 2-пиридилхалькогенилгалогенидов с ненасыщенными соединениями. Установлено, что реакция 2-пиридилселененилбромида с дивинилселенидом приводит к образованию ранее неизвестного конденсированного гетероцикла, 3-(винилселанил)-2*H*,3*H*-[1,3]селеназоло[3,2-*a*]пиридиний-4 бромида с выходом 98 %. Реакция протекает в ацетонитриле при комнатной температуре. В результате реакции происходит аннелирование дигидроселеназольного цикла к пиридиновому кольцу. Эта реакция является первым примером аннелирования гетероциклических соединений с участием 2-пиридилселененилбромида.

Реакция 2-пиридилсульфенилхлорида с циклогексеном протекает при комнатной температуре в хлороформе и приводит к новому трициклическому конденсированному соединению, 5*aH*,6*H*,7*H*,8*H*,9*H*,9*aH*-пиридо[2,1-*b*][1,3]бензотиазолий-10 хлориду. В результате реакции происходит аннелирование гексагидробензотиазольного бицикла к пиридиновому кольцу.



Генерация 2-пиридилселененилбромида и 2-пиридилсульфенилхлорида осуществляется *in situ* действием брома или хлористого сульфурила на соответствующие бис(2-пиридил)дихалькогениды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-92705_Инд).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕАКТИВОВ РЕФОРМАТСКОГО С АНГИДРИДАМИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

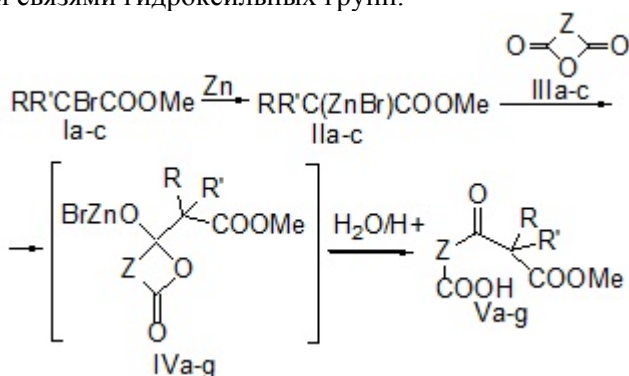
П. М. Кашкин, Е. А. Никифорова, Н. Ф. Кириллов

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Российская Федерация, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
e-mail: kirillov@psu.ru*



Ранее установлено, что в результате взаимодействия реактивов Реформатского с ангидридами дикарбонových кислот образуются моноэфиры оксодикарбонových кислот [1; 2]. С целью получения подобных соединений, содержащих циклоалкановый фрагмент и обладающих биологической активностью, нами было исследовано взаимодействие реактивов Реформатского, полученных из метиловых эфиров 2-бром-2-метилпропановой (Ia), 1-бромциклогексанкарбоновой (Ib) и 1-бромциклопентанкарбоновой (Ic) кислот, с ангидридами янтарной (IIa), *цис*-циклогексан-1,2-дикарбоновой (IIb) и фталевой кислот (IIc). Как показали наши исследования, реактивы Реформатского (IIa-c), присоединяются к ангидридам дикарбонových кислот с образованием промежуточных соединений (IVa-g), которые после разложения реакционной массы с выходами 52–71 % дают монометиловые эфиры соответствующих оксодикарбонových кислот, а именно 4-[1-(метоксикарбонил)циклогексил]-4-оксобутановую (Va), 4-[1-(метоксикарбонил)циклопентил]-4-оксобутановую (Vb), 2-(3-метокси-2,2-диметил-3-оксопропаноил)циклогексанкарбоную (Vc), 2-[1-(метоксикарбонил)циклогексанкарбонил]циклогексанкарбоную (Vd), 2-[1-(метоксикарбонил)циклопентанкарбонил]циклогексанкарбоную (Ve), 2-[1-(метоксикарбонил)циклогексанкарбонил]бензойную (Vf), 2-[1-(метоксикарбонил)циклопентанкарбонил]бензойную (Vg) кислоты.

Строение синтезированных соединений (Va-g) подтверждено данными ИК и ЯМР ^1H спектроскопии. В ИК спектрах соединений (Va-g) присутствуют полосы поглощения в области 1739–1714 см^{-1} , принадлежащие карбонильным группам сложного эфира, и уширенная полоса в области 1682–1727 см^{-1} , принадлежащая карбонилам кетонных и карбоксильных групп, связанных водородными связями, а также широкие полосы поглощения в области 3100–


3300 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связанных водородными связями гидроксильных групп.




I, II: R=R'=Me (a); R+R'=(CH₂)₅ (b); R+R'=(CH₂)₄ (c).

III: Z = (CH₂)₂ (a);  (b);  (c).

IV, V: Z = (CH₂)₂, R+R'=(CH₂)₅ (a); R+R'=(CH₂)₄ (b);

Z = , R=R'=Me (c); R+R'=(CH₂)₅ (d); R+R'=(CH₂)₄ (e);

Z = , R+R'=(CH₂)₅ (f); R+R'=(CH₂)₄ (g).

Была изучена анальгетическая активность синтезированных соединений и установлено, что они проявляют анальгетическую активность на уровне и выше эталонного препарата – метамизола натрия.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №13–03–96010).

Литература

1. Schwarz K.H., Kleiner K., Ludwig R., Schick H. // Chem. Ber. 1993, 126, 1247–1249.
2. Gedge D.R., Pattenden G., Smith A.G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1986, 2127–2131.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ АЛКИЛЬНОГО РАДИКАЛА В РЕАКТИВЕ ГРИНЬЯРА ПРИ ВВЕДЕНИИ В МОЛЕКУЛУ 4',4''(5'')-ДИНИТРОДИБЕНЗО-18-КРАУН-6

Л. К. Козинская

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, 100174, Ташкент, ВУЗгородок, 1
e-mail: lubasha_1985@mail.ru

Было изучено [1; 2], что некоторые дипроизводные дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) образуют комплексы, обладающие более высокой константой устойчивости по отношению к незамещенному ДБ18К6, поэтому большой интерес представляют бензокраун-эфиры имеющие заместители в бензольном ядре. Бензокраун-эфиры можно модифицировать путем введения в бензольное ядро различных функциональных групп. Особый интерес представляют нитрозопроизводные, которые являются чувствительными аналитическими регентами.

Итальянскими учеными [3] было проведено исследование по алкилированию некоторых замещенных нитробензолов и нитронафталинов алкилмагнийбромидами в эфире и тетрагидрофуране по реакции Гриньяра.

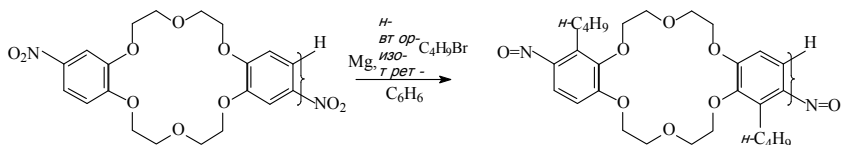
В результате исследования получен ряд *орто*- и *пара*- замещенных соответствующих нитрозопроизводных. Показана возможность введения заместителей нормального и *изо*- строения. Фенильный радикал был также введен, но через мостик из 2 атомов углерода.

Представлялось интересным изучить влияние структуры радикала в реактиве Гриньяра при введении его в молекулу краун-эфира.

Для изучения выбраны доступные изомеры бромистого бутила, а именно : *н*-, *втор*-, *изо*- и *трет*- бутилбромиды.

Ранее [4] была изучена возможность проведения реакции Гриньяра в условиях межфазного катализа в бензоле.

Алкилирование 4',4''(5'')-динитро-ДБ18К6 различными бутилбромидами проводили по аналогии с [3], заменив классический растворитель эфир на бензол, для лучшей растворимости краун-эфира:



Реакции проводили при температуре 0–5 °С, при механическом перемешивании в течение 2 ч. За ходом реакции следили методом ТСХ, об образовании продукта судили по исчезновению исходного динитро-ДБ18К6. При этом во всех реакциях наблюдалось образование характерного коричневого комплекса макроцикла с бутилмагний бромидом, но изменение цвета с коричневого на светло-зеленый происходило только с бутилбромидом нормального строения. Реакционную смесь подвергали гидролизу в кислой среде, промывали, очищали колоночной хроматографией, элюэнт – хлороформ. Полученный продукт представляет собой кристаллы светло-зеленого цвета 3',3''(6'')-ди-*n*-бутил-4',4''(5'')-динитрозо-ДБ18К6, $T_{пл}$ 176–179 °С, выход 67 %.

Более продолжительное перемешивание (до 10 ч) и изменение температуры (–10 °С ... +80 °С) в реакциях 4',4''(5'')-динитро-ДБ18К6 с изомерами бутилбромидов результатов не дало.

Из данного исследования можно сделать вывод, что пространственное затруднение объемных радикалов существенно снижает возможность алкилирования динитропроизводных ДБ18К6 по реакции Гриньяра.

Литература

1. Shchori E., Jagur-Grodzinski J., Sporer M. // J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 3842–2846.
2. Shcoru E., Jagur-Grodzinski J. // Isr, J. Chem. 1973, 11, 2/3, 243–253.
3. Bartoli G., Bosco M., Melandri A., Biocelli A. // J. Org. Chem. 1979, 44, 2087–2092.
4. Козинская Л.К., Кузнецов Д.В., Ташмухамедова А.К. // Всерос. науч. конф. «Успехи синтеза и комплексообразования». РУДН. М., 2012. С. 38.

СИНТЕЗ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПИРАЗОЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

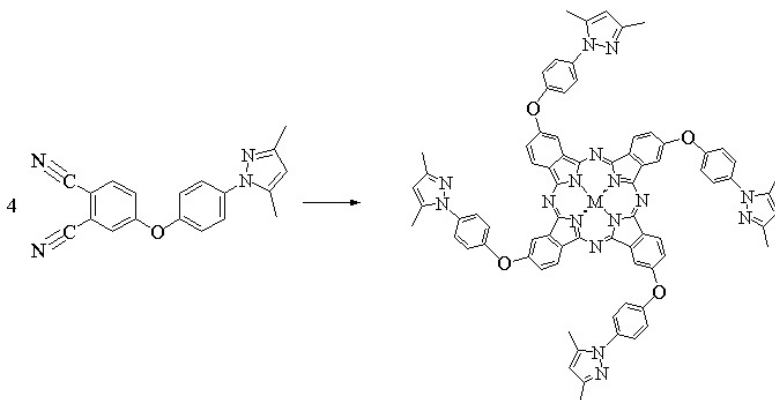
А. И. Колганова, М. А. Фурман, А. В. Зиминов, С. М. Рамш

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет).*

*Российская Федерация, 190013, г. Санкт-Петербург, Московский просп., 26
e-mail: ziminov@inbox.ru*

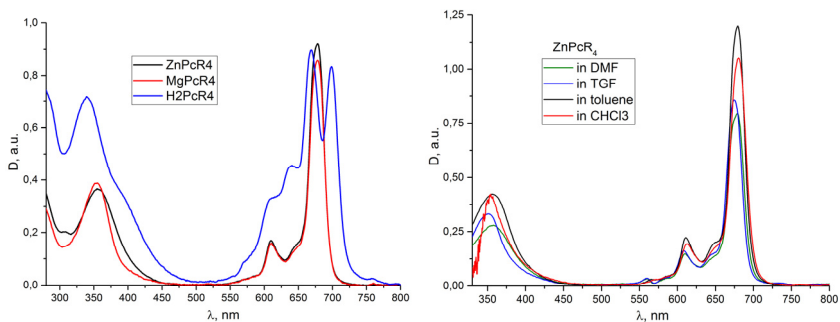
Металлофталоцианины широко исследуются в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака [1; 2]. При этом большое внимание уделено металлофталоцианинам, содержащим различные гетероароматические заместители [3; 4]. Такие фталоцианины, обладая повышенной растворимостью и высоким квантовым выходом синглетного кислорода, являются перспективными материалами для фотодинамической терапии.

Нами были синтезированы тетра((3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)фенокси)фталоцианин и его комплексы с цинком и магнием. Синтезы осуществляли кипячением ранее полученного [5] 4-[4-(3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)фенокси]фталонитрила и ацетата соответствующего металла в 1-пентаноле в присутствии катализатора ДБУ в течении 10 ч.



После выделения и хроматографической очистки получали темно зеленые порошки с выходами 30–50 %. Строение полученных комплексов было подтверждено ИК- и ^1H ЯМР спектроскопией, а также данными элементного анализа. В ИК спектрах ком-

плексов отсутствуют полосы валентных колебаний нитрильных групп, при этом появляются характеристические полосы колебаний изоиндольного фрагмента металлофталоцианина. Анализируя ^1H ЯМР спектры полученных соединений, можно видеть, что сигналы протонов фталоцианинового кольца, по сравнению с сигналами исходного фталонитрила [5], уширены и смещены в слабое поле. В тоже время положение сигналов протонов заместителей практически не изменяется. Синтезированные комплексы обладают высокой растворимостью как в полярных (ДМФА), так и неполярных (CHCl_3) растворителях. При этом положение максимума полосы поглощения практически не изменяется при смене растворителей. Влияние металла на положение полосы поглощения также минимально.



Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы по приоритетному направлению «Индустрия наносистем» (соглашение 14.574.21.0002 (идентификатор RFMEFI157414X0002)) и Проектной части Госзадания в сфере научной деятельности (проект № 10.735.2014/К).

Литература

1. Lukyanets E.A. // J. Porph. Phthalocyanines. 1999, 3, 424–432.
2. Bonnett R. // Chemical Society Reviews. 1995, 24, 19–33.
3. Bayrak R., Akcaу H.T., Durmus M., Degirmencioglu I. // J. Organomet. Chem. 2011, 696, 3807–3815.
4. Kulinich V.P., Badaukaite R.A., Tikhomirov T.V., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2013, 83, 744–751.
5. Ziminov A.V., Pudova D.I., Stretovich M.A., Furman M.A., Ramsh S.M. // Macroheterocycles. 2014. DOI: 10.6060/mhc140721z

СИНТЕЗ 4-АЦЕТОНИЛ-3-НИТРО-2-ТРИГАЛОГЕНМЕТИЛ)ХРОМАНОВ

И. В. Котович, В. Ю. Коротаев, А. Ю. Барков, В. Я. Сосновских

*Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Российская Федерация, 620083, г. Екатеринбург, просп. Ленина, 51
e-mail: ivan.kotovich11@gmail.com*

2*H*-Хромены и их производные являются важным классом кислородсодержащих гетероциклов, которые широко распространены в растительном мире. Они проявляют различные типы биологической активности и могут быть использованы для синтеза более сложных соединений. Нами были разработаны два метода синтеза 4-ацетонил-3-нитро-2-(тригалогенметил)хроманов **4** – полифункционализированных билдинг-блоков для синтеза сложных органических систем (схема).

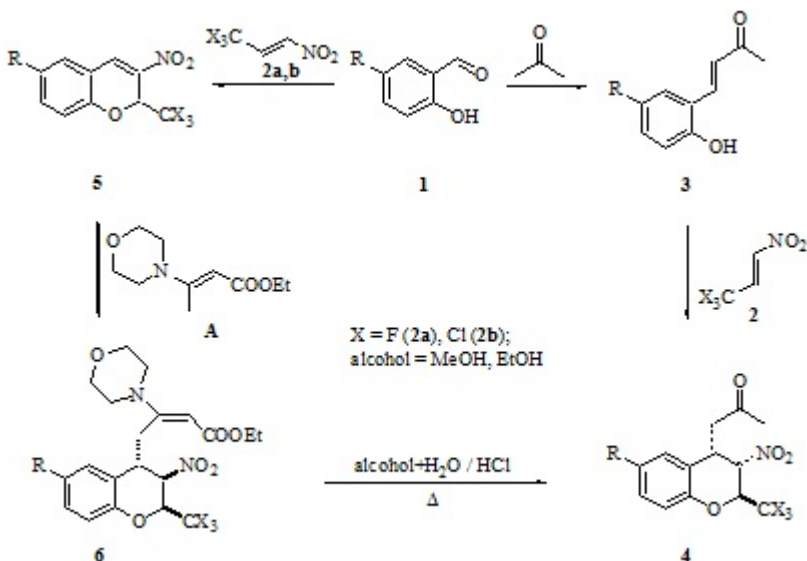


Схема. Синтез 4-ацетонилхроманов **4**

Исходными реагентами выступили доступные салициловые альдегиды **1** и нитроалкены **2a,b**. Первый подход состоит в конденсации исходных салициловых альдегидов **1** с ацетоном в соответствующие о-гидроксibenзилиденацетоны **3**. Последующее не-стереоселективное присоединение к **3** 3,3,3-тригалоген-1-нитропроп-1-енов **2a,b** приводит к целевым 4-ацетонил-3-нитро-2-(тригалогенметил)хроманам **4** (схема, R = H; X = F, Cl).

Второй подход состоит в конденсации исходных альдегидов **1** с 3,3,3-тригалоген-1-нитропроп-1-енами **2a,b** с образованием 3-нитро-2-тригалогенметил-2*H*-хроменов **5**, которые стереоселективно присоединяют легкодоступный енамин **A** получаемый из морфолина и ацетоуксусного эфира, приводя к соответствующим *цис-транс* аддуктам **6**. Хромано-енамины **6** гидролизуются в водно-спиртовой среде (этанол либо метанол) в присутствии каталитических количеств соляной кислоты без изменения конфигурации хроманового кольца, образуя *цис-транс* 4-ацетонилхроманы **4** (схема, R = H, Br, NO₂, MeO; X = F, Cl).

Таким образом, разработаны два метода синтеза 4-ацетонил-3-нитро-2-(тригалогенметил)хроманов **4**, отличающиеся сложностью исполнения и стереохимией получаемых продуктов.

Результаты работы получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки России при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00179).

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ НАНОГЛИКОНЬЮГАТЫ ФЛАВОНОИДОВ И НАНОКОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ

**С. В. Кузнецов, Н. Н. Погодаева, А. В. Бартуль, Б. Г. Сухов,
Б. А. Трофимов**

*Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН,
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1
e-mail: kuznetzovs89@mail.ru*

В последнее время появляется все больше научной информации о том, что выделяемые из природных источников полисахариды обладают антиоксидантными свойствами. Предполагается, что их антирадикальная активность может быть обусловлена наличием флавоноидов в составе полисахаридов.

Нами установлено, что выделяемый из древесины лиственницы (без дополнительной специальной очистки) арабиногалактан сырец действительно представляет собой нативные нанобиоконъюгаты группы флавоноидов и арабиногалактана – водорастворимые молекулярные комплексы, которые могут участвовать в транспортной коммуникации по физиологическим водным средам и непосредственно в водных физиологических растворах проявлять широкий спектр фармакологических свойств, в отличие от индивидуальных флавоноидов.

Флавоноиды, находящиеся в арабиногалактане, можно извлечь простой экстракцией в спирт при комнатной температуре, что подтверждает отсутствие ковалентных связей флавоноидов с арабиногалактаном.

Качественный состав извлеченных фенольных соединений определяли методами ТСХ и ВЭЖХ со свидетелями. Экстрактивные вещества (3 % от массы арабиногалактана сырца) содержат преимущественно дигидрокверцетин – 24 % от суммы экстрактивных, аромандрин, кверцетин и другие неидентифицированные соединения.

Наличие флавоноидов в конъюгате дополнительно подтверждено при сравнении спектров поглощения и испускания его водных растворов в присутствии $AlCl_3$ со спектрами комплексов индивидуальных флавоноидов. Сопоставление данных поступатель-

ной и вращательной динамики элементарных люминесцентных источников (алюминиевых комплексов кверцетина) подтверждает, что в макромолекулах арабиногалактана эти источники имеют вращательную степень свободы, т.е. связаны с арабиногалактаном *нековалентно*. Оценен средний гидродинамический размер конъюгатных частиц "арабиногалактан-флавоноид", равный ≈ 200 нм (совпадает с размерами частиц конъюгата, полученными в твердой фазе с помощью ПЭМ).

Таким образом, получены убедительные подтверждения, что растительные флавоноиды и полисахариды существуют в виде нековалентных нанобиоконъюгатов, разнообразные свойства которых могут определяться настоящей спецификой строения. Так, в качестве важнейших биомедицинских свойств нами установлена специфическая биоактивность, проявляющаяся в стимулировании полезных микроорганизмов и ожидаемая антиоксидантная активность непосредственно в воде на гидрофильной АБТС⁺⁺-модели.

Прямые антиоксидантные свойства флавоноидов в составе природного гликоконъюгата продемонстрировали на примере их редокс-взаимодействия с потенциально окисляющими ионами металлов – золота и платины, осуществив по сути «темплатный синтез» металлических наночастиц, при котором находящиеся в макромолекулах арабиногалактана флавоноиды замещаются на образующийся металл.

Работа выполнена с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования при финансовой поддержке Госзадания НИР ИрИХ СО РАН V.46.4.1. «Разработка методологии получения направленно функционализированных биополимеров и их гибридных нанобиоконкомпозитов на основе растительного сырья: создание новых фармакологически активных веществ и инновационных материалов для критических технологий» (№ госрегистрации 01201281996).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАКАРБАМАТОВ ОЛОВА С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ

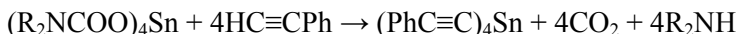
А. С. Левашов, Д. С. Бурый, В. В. Коншин

*Кубанский государственный университет,
Российская Федерация, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
e-mail: aslevashov@mail.ru*

N,N-Диакилкарбаматы элементов IVa группы являются весьма доступными реагентами и проявляют высокую реакционную способность по отношению к спиртам, β -дикарбонильным соединениям и некоторым С-Н кислотам [1; 2].

Можно было ожидать, что тетра(N,N-диалкилкарбаматы) олова будут удобными реагентами для синтеза тетраалкинилидов олова.

Нами проведено изучение взаимодействия тетра(N,N-диэтилкарбамата)олова с фенилацетиленом. Установлено, что взаимодействие протекает уже при комнатной температуре, однако к целевому тетразамещенному продукту не приводит. По данным спектроскопии ЯМР ^{119}Sn в реакционной массе через три часа после смешивания реагентов присутствуют продукты частичного замещения карбамоильных групп. Замещения всех четырех фрагментов, протекающее по схеме:



удалось добиться при высоких температурах и применения кислот Льюиса в качестве катализаторов.

По-видимому, реакция алкинилирования является равновесной, и действие кислот Льюиса заключается в разрушении выделяющейся карбаминовой кислоты и связывании диэтиламина. В то же время длительное нагревание приводит к разрушению целевого продукта.

Литература

1. Комаров Н.В., Рыжкова Н.А., Андреев А.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2004, 4, 898.
2. Болдырева Н.А., Комаров Н.В., Андреев А.А. // Журн. общ. химии. 1988, 58, 1179.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ И СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ БИОДЕСТРУКЦИИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

К. А. Леонов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Российская Федерация, 634050, г. Томск, просп. Ленина, 30
e-mail: leonov_k90@mail.ru*

Многообразие рынка биопрепаратов, создаваемых с целью утилизации нефтяных отходов и очистки нефтезагрязненных почв и водоемов, приводит к необходимости изучения скорости и степени деструкции загрязнителя штаммами углеводородокисляющих микроорганизмов [1]. Также немаловажным является исследование продуктов биотрансформации, их идентификация и количественное определение с целью установления возможности получения промышленно значимых веществ биотехнологическими путями.

Целью настоящего исследования являлось определение эффективности деструкции нефти новыми штаммами углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ), посредством анализа остаточных углеводов методом газовой хроматографии, идентификация и количественное определение продуктов биотрансформации некоторых индивидуальных углеводов.

В данной работе использовали 10 штаммов УОМ, выделенных из отобранных проб нефтезагрязненного грунта во время работ по рекультивации загрязненных нефтью и нефтепродуктами почв и водоемов на месторождениях г. Стрежевой (Томская область). Была определена таксономическая принадлежность чистых культур микроорганизмов.

В качестве субстрата использовали нефть Западно-Катальгинского месторождения (г. Стрежевой, Томская область). Культивирование продолжалось в течение 14 дней на термостатируемом перемешивающем устройстве при температуре 30–32 °С. Нефть экстрагировали четыреххлористым углеродом и проводили анализ методом газовой хроматографии на приборе Хроматэк-Кристалл 5000. По данным анализа судили об остаточном содер-

жании, скорости и степени деструкции различных углеводородных фракций и отдельных компонентов нефти.

В экспериментах по биодеструкции индивидуальных углеводородов использовали гексан, циклогексан и толуол. Анализ выделенных из биомассы продуктов биотрансформации проводили методами газовой хроматографии и газовой хроматографии/масс-спектрометрии.

В результате проведенных исследований определена эффективность деструкции углеводородных фракций нефти новыми штаммами углеводородокисляющих микроорганизмов, выделенных из аборигенной микрофлоры. Полученные в ходе эксперимента данные будут использованы при разработке новых биопрепаратов, содержащих исследуемые штаммы УОМ, ориентированных на конкретные физико-химические параметры загрязнения.

Идентифицированы и количественно определены продукты биотрансформации индивидуальных углеводородов. Доказана биотехнологическая возможность получения промышленно важных соединений из различных углеводородов с помощью УОМ.

Литература

1. Тимергазина И.Ф., Переходова Л.С. // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2012, 7, 1–28.

СИНТЕЗ 6-МЕТИЛ-2-ОКСО-3-ЦИАНО-1,2-ДИГИДРОПИРИДИН-4-КАРБОКСАМИДА

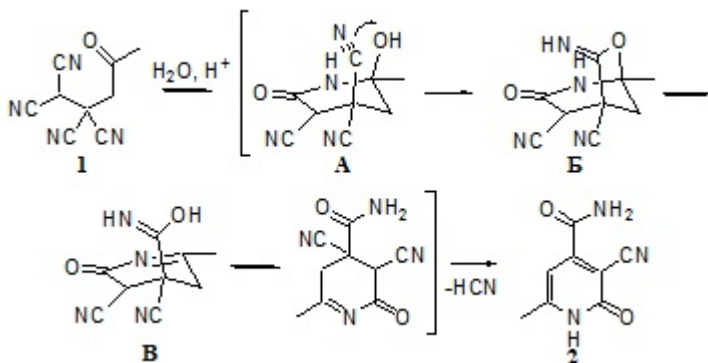
К. В. Липин, С. В. Федосеев

*Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова
e-mail: lipinkost@mail.ru*

Интерес к различным производным пиридина связан с широким спектром их биологической активности [1]. Отдельно стоит выделить противотуберкулезные препараты группы изониазида (производные изоникотиновой кислоты), широко применяемые на практике. Поиск новых подходов к синтезу пиридинов из доступных реагентов является актуальным направлением в химии гетероциклических соединений.

В этом аспекте перспективными реагентами являются 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилы, образующиеся в одну стадию из тетрацианоэтилена и различных кетонов. На основе их уже синтезировано большое количество гетероциклических систем, в частности, пиридинсодержащих [2–7], и исследования в этом направлении продолжаются.

Нами было обнаружено, что тетрацианоэтилированный ацетон **1** взаимодействует с разбавленной (10–20 %) серной кислотой при кратковременном кипячении с образованием 6-метил-2-оксо-3-циано-1,2-дигидропиридин-4-карбоксамида **2** с выходом 63 %.



Согласно предполагаемой схеме превращений, первоначально образуется интермедиат **A**. Далее осуществляется внутримолеку-

лярное взаимодействие гидрокси- и цианогруппы. Данный факт можно объяснить взаимным влиянием двух факторов – отсутствием заместителей в положении 5 гидрированного пиридинового цикла и низкой концентрацией кислоты. Образовавшийся оксаазабицикл **Б** раскрывается с образованием тетрагидропиридина **В**, который, элиминируя циановодород, образует конечное соединение **2**.

Структура полученного соединения **2** доказана методами ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии, масс-спектрометрии, а также дополнительно уточнена с помощью двумерного метода НМВС.

Таким образом, в ходе выполненных исследований, найден эффективный подход к синтезу амида изоникотиновой кислоты из доступных реагентов.

Исследование выполнено в рамках стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-2782.2015.4.

Литература

1. Солдатенков А.Т. Колядина Н.М., Шендрик И.В. Основы органической химии лекарственных веществ. М.: Мир, 2003. 192 с.
2. Беликов М.Ю., Ершов О.В., Еремкин А.В., Каюков Я.С., Насакин О.Е. // Журн. общ. химии. 2010, 80, 10, 1757–1758.
3. Насакин О.Е., Николаев Е.Г., Терентьев П.Б., Булай А.Х., Лаврентьева И.В. // Химия гетероцикл. соединений. 1987, 5, 653–656.
4. Ершов О.В., Липин К.В., Максимова В.Н., Еремкин А.В., Каюков Я.С., Насакин О.Е. // Журн. орган. химии. 2009, 45, 3, 484–485.
5. Беликов М.Ю., Ершов О.В., Еремкин А.В., Каюков Я.С., Насакин О.Е. // Журн. орган. химии. 2010, 46, 4, 621–622.
6. Гуревич П.А., Максимова В.Н., Липин К.В., Ершов О.В., Насакин О.Е., Саттарова Л.Ф., Могильный Н.Г., Струнин Б.П. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2012, 15, 1, 90–93.
7. Гуревич П.А., Федосеев С.В., Ершов О.В., Липин К.В., Шевердов В.П., Саттарова Л.Ф. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2012, 15, 15, 231–232.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3*H*-ФУРАН-2-ОНОВ С СОЛЯМИ ГЕТАРИЛДИАЗОНИЯ

**Е. А. Максимов¹, О. А. Майорова¹, В. В. Чадина²,
А. Ю. Егорова¹**

¹ *Саратовский государственный университет им Н.Г. Чернышевского,
Российская Федерация, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83*

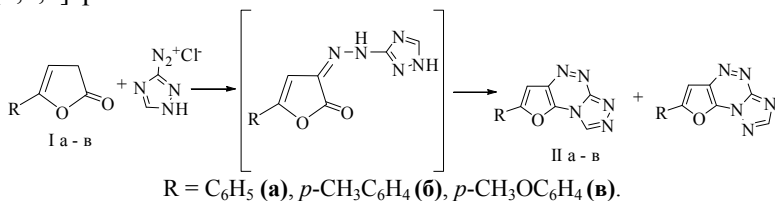
² *Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина,
Российская Федерация, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
e-mail: Beloousova011@yandex.ru*

Соединения гетероциклических рядов, имеющих в структуре гидразонную функцию, давно привлекают внимание химиков-синтетиков. Такой интерес связан не только с их доступностью в синтетическом плане, но и химическими и биологическими свойствами, которыми они обладают [1].

Ранее проведено исследование реакции сочетания солей арилдиазония с 5-арил-3*H*-фуран-2-онами, которое позволило получить новые производные фуранонов с арилгидразонным фрагментом в положении С-3 гетероцикла. Современными физико-химическими методами анализа исследованы структура и свойства синтезированных 5-арил-3-арилгидразоно-3*H*-фуран-2-онов [2; 3].

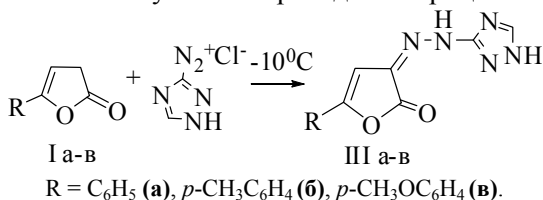
С целью получения новых биологически активных веществ было изучено взаимодействие 5-арил-3*H*-фуран-2-онов **I а-в** с солями триазолилдiazония.

Установлено, что в условиях аналогичных взаимодействию с солями арилдиазония, образование гетарилгидразонов фуранонов не наблюдается, выделить нециклические гидразоны не удастся, последние в условиях реакции претерпевают спонтанную циклизацию, образуя 2-арилфуро[2,3-*e*][1,2,4]триазоло[3,4-*c*][1,2,4]триазины **II а-в**.



Спектры ЯМР ^1H полученных соединений **II а-в** характеризуются небольшим количеством сигналов. В спектрах соединений **II а-в** при 7,20–7,26 м.д. и 7,94–7,98 м.д. присутствуют синглеты атомов водорода в положении С-8 и С-10, что может служить доказательством внутримолекулярной циклизации и образования конденсированных систем **II а-в**.

Получить 3*H*-фуран-2-оны, имеющие 1*H*-1,2,4-триазол-3-ильный заместитель в гидразонном фрагменте, соединения **III а-в**, удалось при изменении условий проведения процесса.



В ЯМР ^1H -спектры подтверждают образование 5-арил-3-(1*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гидразоно-3*H*-фуран-2-онов **III а-в**.

Исследован процесс электроосаждения покрытий на основе цинка в присутствии 3-(1*H*-1,2,4-триазол-3-илгидразоно)-3*H*-фуран-2-онов **III а-в**. Осадки цинка, полученные из электролита, содержащего добавки указанных соединений, обладают более низкими значениями коэффициента трения и высокой коррозионной стойкостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания №4.1212.2014/К Минобрнауки России и гранта РФФИ (проект № 13-03-00318а).

Литература

1. Майорова О.А., Егорова А.Ю. // Журн. орган. химии. 2013, 49, 9, 1363–1366.
2. Гавкус Д.Н., Майорова О.А., Борисов М.Ю., Егорова А.Ю. // Журн. органической химии. 2012, 48, 9, 1230–1233.
3. Майорова О.А., Борисов М.Ю., Егорова А.Ю. // Изв. Саратов. гос. ун-та. Новая сер. Химия. Биология. Экология. 2012, 3, 3.

**СИНТЕЗ 3-*трет*-БУТИЛ-9-
МЕТИЛПИРИМИДО[4',5':3,4]ПИРАЗОЛО[5,1-
с][1,2,4]ТРИАЗИН-4(6*H*),11(10*H*)-ДИОНА**

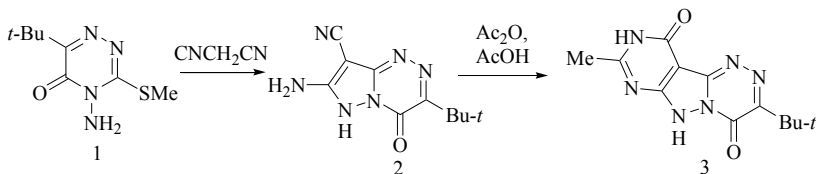
**Л. М. Миронович, А. Ю. Подольникова, К. Е. Валуева,
А. В. Градинар**

*Юго-Западный государственный университет,
Российская Федерация, 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94
e-mail: Anyta1701@yandex.ru*

В настоящее время новые конденсированные гетероциклические соединения на основе 1,2,4-триазинового цикла находят применение не только как гербициды и фунгициды, противоопухолевые и антимикробные препараты, а также описано их применение в других отраслях народного хозяйства, в частности в качестве красителей и аналитических реагентов [1].

В связи с практической значимостью конденсированных 1,2,4-триазинов нами разрабатывается синтез новых гетероконденсированных систем. Получены производные пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов и исследована возможность дальнейшей внутримолекулярной гетероконденсации молекул с участием функциональных групп, что является актуальной задачей исследователей химиков-органиков.

В нашей лаборатории на основе известного 4-замещенного 1,2,4-триазина и метилнактивного соединения синтезирован 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-8-карбонитрил (2). Реакцию проводили взаимодействием 4-амино-6-*трет*-бутил-3-метилмеркапто-1,2,4-триазин-5(4*H*)-она (1) с малондинитрилом в среде пиридина при кипячении. В ИК спектре соединения (2) появляется характеристическая полоса поглощения цианогруппы при 2227 см^{-1} , отсутствующая в спектре исходного триазина (1) (схема 1).



Взаимодействием пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазина (2) с уксусным ангидридом в среде ледяной уксусной кислоты выделен 3-*трет*-бутил-9-метилпиридино[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6*H*),11(10*H*)-дион (3). Соединение (3) представляет собой белое кристаллическое вещество с $T_{пл.} > 310\text{ }^{\circ}\text{C}$. В ИК спектре соединения (3) имеются характеристические полосы поглощения оксогрупп при 1690 см^{-1} и 1670 см^{-1} и отсутствует полоса поглощения цианогруппы исходного пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазина (2) при 2227 см^{-1} [2].

Предполагаемый механизм образования структуры (2) представлен на схеме 2:

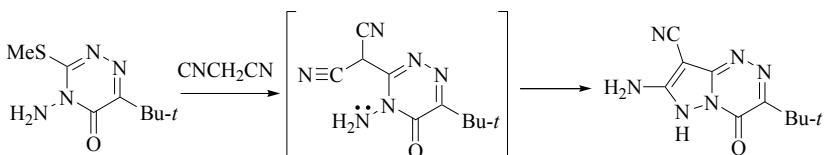


Схема 2

Очевидно, вначале происходит замещение метилмеркаптогруппы на метиленактивную с образованием промежуточного нитрила (2а), который из реакционной смеси не выделяли. Далее происходит замыкание цикла за счет атаки нуклеофильным центром – аминогруппы в положении 4 гетероцикла, электрофильного центра, в качестве которого выступает атом углерода нитрильной группы.

Структура полученных соединений установлена по данным элементного анализа, УФ-, ИК-, ЯМР ^1H -, масс-спектрометрии.

Литература

1. Миронович Л. М., Промоненков В. К. 1,2,4-Триазины. Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ. Сер. органическая химия, 1990. – 267 с.
2. Миронович Л.М., Костина М.В., Подольникова А.Ю. // Журн. орган. химии. 2013, 49, 5, 775–777.

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ПОЛИНОРБОРНЕНА И ПОЛИ(ТРИМЕТИЛСИЛИЛНОРБОРНЕНА)

**А. А. Моронцев^{1,2}, В. А. Тихомиров^{1,3}, М. П. Филатова¹,
М. Л. Грингольц¹**

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский просп., 29.*

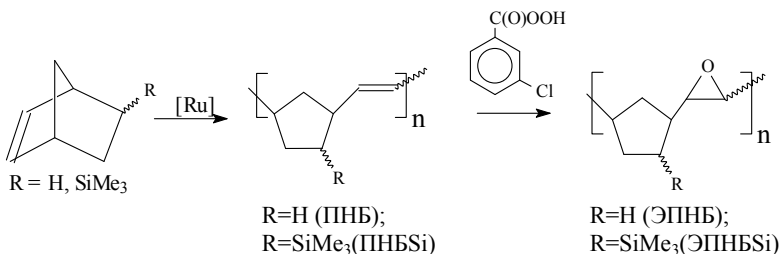
²*Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М. В. Ломоносова,*

Российская Федерация, 119571, г. Москва, просп. Вернадского, 86.

³*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Российская Федерация, 125047, г. Москва, Миусская пл., 9.
e-mail: morontsev@mail.ru*

Эксплуатационные свойства полинорборненов напрямую зависят от строения мономерного звена, например, наличие боковой триметилсилильной группы резко увеличивает их газопроницаемость [1]. С другой стороны, двойные связи основной цепи метатезисных полинорборненов делают их высоко реакционноспособными, что позволяет вовлекать их в дальнейший процесс модификации, расширяя, таким образом, область их практического применения. В научной литературе имеются ограниченные примеры эпоксидирования полинорборненов [2; 3]. Полученные полимеры недостаточно полно охарактеризованы, имеют низкую молекулярную массу. Ранее в ИНХС РАН впервые был синтезирован эпоксиполи(триметилсилилнорборнен)(ЭПНБSi) с выходом 70 %, степенью эпоксидирования 95 %, имеющий $M_w=13\ 000$.

Целью данной работы является получение высокомолекулярных эпоксидированных полинорборненов, обладающих пленкообразующими свойствами, необходимыми для дальнейшего исследования их газоразделительных и адгезионных свойств. Исходные незамещенный полинорборнен (ПНБ) и ПНБSi синтезированы путем полимеризации норборнена и 5-триметилсилилнорборнена по схеме метатезиса в присутствии Ru-карбенового комплекса Граббса 1-го поколения, $Cl_2(PCy_3)_2Ru=CHPh$. Эпоксидирование полимеров осуществлено по реакции Прилежаева под действием м-хлорпербензойной кислоты по приведенной ниже схеме:



Для выполнения поставленной задачи было изучено влияние условий синтеза эпокси-полииндорборненов, а именно, типа органического растворителя (на примере хлороформа, хлорбензола, толуола), температуры и времени реакции, а также наличия в реакционной смеси ингибитора окисления на степень эпоксицирования, выход и молекулярную массу продуктов реакции. В результате получен ЭПНБ с практически количественным выходом, степенью эпоксицирования более 99 % и $M_w = 140\,000$. ЭПНБSi синтезирован с выходом более 70 %, степенью эпоксицирования более 95 % и молекулярной массой, на порядок превышающей ранее достигнутые значения ($M_w = 138\,000$). Отмечено сильное экранирующее влияние триметилсилильного заместителя на процесс эпоксицирования двойных связей. Синтезированные ЭПНБ и ЭПНБSi охарактеризованы методами ЯМР, ИК-спектроскопии, ГПХ и ДСК.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 14–19–01362.

Литература

1. Финкельштейн Е.Ш., Бермешев М.В., Гринголец М.Л., Старанникова Л.Э., Ямпольский Ю.П. // Успехи химии. 2011, 80, 4, 362–383.
2. Boyd T.J., Schrock R.R. // Macromolecules. 1999, 32, 20, 6608–6618.
3. Klukovich H.M., Kean Z.S., Black Ramirez A.L., Lenhardt J.M., Lin J., Hu X., Craig S.L // J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 23, 9577–9580.

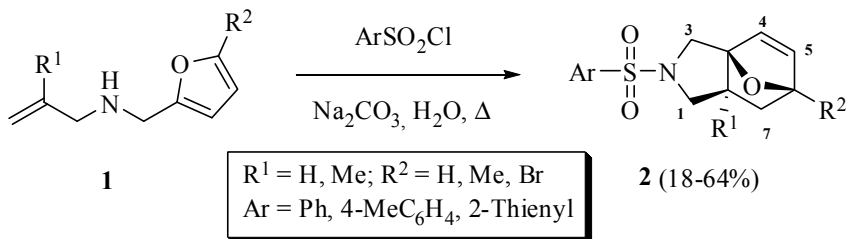
ТЕРМИЧЕСКОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ В РЯДУ N-АЛЛИЛ-N-(2-ФУРИЛМЕТИЛ)АРИЛСУЛЬФАМИДОВ

М. А. Надирова, В. П. Зайцев

*Российский университет дружбы народов,
Российская Федерация, 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6.
e-mail: vzaitsev@sci.pfu.edu.ru*

С одной стороны 7-оксабицикло[2.2.1]гептены, сочленённые с пирролидоновым кольцом – продукты внутримолекулярного циклоприсоединения аллильного остатка к фурфуриламину фрагменту – являются удобными синтонами для органического синтеза. С другой стороны *N*-сульфарильные производные пирролидина имеют широчайшую область применения. Ранее нами был подробно описан метод синтеза оксоэпоксиизоиндолонов на основе фурфуриламинов типа **1** и различных производных непредельных кислот. В настоящей работе предлагается метод синтеза эпоксиизоиндолов **2** с *N*-арилсульфонильным фрагментом.

При взаимодействии *N*-аллил(металлил)фурфуриламинов **1** с арилсульфохлоридами в присутствии соды в кипящей воде образуются (3*aRS*,6*RS*,7*aRS*)-2-(арилсульфонил)-1,2,3,6,7,7а-гексагидро-3а,6-эпоксиизоиндолы **2** [1–4].



Реакция протекает через первоначальное ацилирование атома азота с образованием промежуточных сульфамидов с последующим спонтанным экзо-циклоприсоединением аллильного остатка по фурановому фрагменту. Строение полученных сульфамидов доказано с помощью методов ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК спектроскопии и масс-спектрометрии.

Ar	R ¹	R ²	Выход (%)	Ингибирование AChE (%)
Ph	H	H	53	-5±7
Ph	H	Me	41	15±6
Ph	H	Br	25	-
Ph	Me	H	18	-9±8
4-MeC ₆ H ₄	H	H	64	12±5
4-MeC ₆ H ₄	H	Me	60	14±7
4-MeC ₆ H ₄	H	Br	63	32±5
2-Thienyl	H	H	87	-
2-Thienyl	H	Me	41	-

Был осуществлен первичный биоскрининг ряда полученных сульфамидов **2** *in vitro*. При исследовании ингибирования ацетилхолинэстеразы (AChE) в концентрации 10⁻⁵ моль/л [5] полученные *N*-сульфарил-3а,6-эпоксиизоиндолы **2** проявили процент ингибирования (%) от низкого до умеренного.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 13-03-00105 и 13-03-90400. Благодарность Центру коллективного пользования «Физико-химические исследования новых материалов и каталитических систем» (ЦКП ФХИ) РУДН.

Литература

1. Kuhnert N., Sammes P.G., Smith G., Ward R.W. // Journal of Chemical Research. 2004, 9, 608–610.
2. Choony N., Dadabhoy A., Sammes P.G. // Journal of the Chemical Society – Perkin Transactions 1. 1998, 13, 2017–2021.
3. McNelis B.J., Starr J.T., Dang H. // Journal of Heterocyclic Chemistry. 1998, 35, 6, 1509–1513.
4. Mkrtchyan et al. // Armyanskii Khimicheskii Zhurnal. 1977, 30, 573–576.
5. Fadaeinasab M., Hadi A. H. A., Kia Y., Basiri A., Murugaiyah V. // Molecules. 2013, 18, 3779.

НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЙ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 3,3-ДИМЕТИЛ-2,3,4,9- ТЕТРАГИДРО-1*H*-КСАНТЕН-1-ОНОВ

Р. Ф. Насыбуллин¹, О. О. Соколова², М. Н. Элинсон¹

¹ *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский просп., 47*

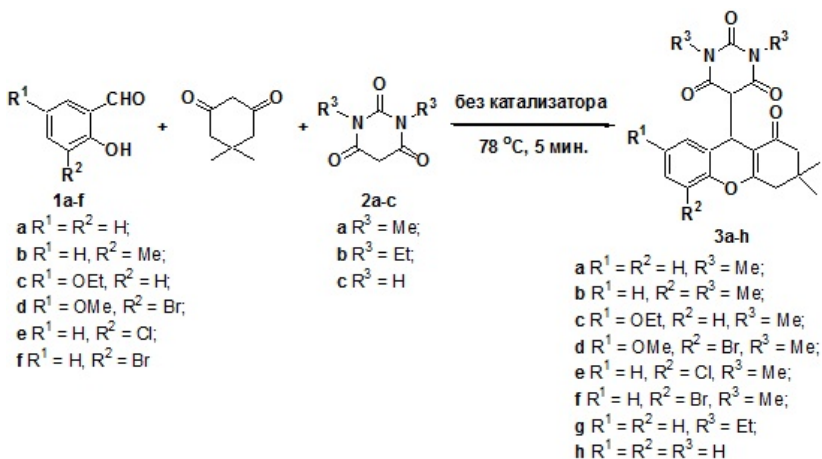
² *Высший химический колледж РАН
Российская Федерация, 125047, г. Москва, Мусская пл., 9
e-mail: vimto@yandex.ru*

Ксантены (дибензопираны) являются одним из наиболее распространенных классов природных соединений и обладают широким спектром фармакологической активности. Производные ксантенов применяются в качестве противовирусных, противовоспалительных и противораковых средств [1]. Недавно было обнаружено, что 9-(2-гидрокси-4,4-диметил-6-оксо-1-циклогексен-1-ил)-3,3-диметил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-ксантен-1-он является селективным антагонистом ответственного за насыщение рецептора $\Upsilon 5$ [2; 3].

Барбитуровая кислота (2,4,6-триоксогексагидропиримидин) и ее производные широко используются в качестве депрессантов центральной нервной системы, проявляя свойства от легкой седации до анестезии.

Таким образом, 10-(2,4,6-триоксогексагидропиримидин-5-ил)-3,3-диметил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-ксантен-1-оны представляют особый интерес, так как сочетают в своей структуре два фармакофорных фрагмента 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-ксантен-1-она и барбитуровой кислоты.

Нами было установлено, что некаталитическая мультикомпонентная трансформация салициловых альдегидов **1a-f**, димедона и барбитуровых кислот **2a-c** в этаноле при 78 °С приводит к образованию замещенных 10-(2,4,6-триоксогексагидропиримидин-5-ил)-3,3-диметил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-ксантен-1-онов **3a-h** с выходом 90-95 %. Процесс реализуется без катализатора, а время реакции составляет всего 5 минут (схема).



Схема

Реакция проста в осуществлении, конечные соединения кристаллизуются непосредственно из реакционной смеси и не требуют дополнительной очистки.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №14-03-31918.

Литература

1. Giri R., Goodell J.R., Xing C., Benoit A., Kaur H., Hiasa H., Ferguson D.M. // Bioorg. Med. Chem. 2010, 18, 4, 1456.
2. Mashiko S., Ishihara A., Iwaasa H., Sano H., Oda Z., Ito J., Yumoto M., Okawa M., Suzuki J., Fukuroda J., Jitsuoka M., Morin N.R., MacNeil D.J., Van der Ploeg L.H.T., Ihara M., Fukami T., Kanatani A. // Endocrinology. 2003, 144, 1793.
3. Ishihara A., Kanatani A., Mashiko S., Tanaka T., Hidaka M., Gomori A., Iwaasa H., Murai N., Egashira S., Murai T., Mitobe Y., Matsushita H., Okamoto O., Sato N., Jitsuoka M., Fukuroda T., Ohe T., Guan X., MacNeil D.J., Van der Ploeg L.H.T., Nishikibe M., Ishii Y., Ihara M., Fukami T.A. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2006, 103, 7154.

СИНТЕЗ ХЕЛАТНОГО S,S-ХЛОРОКОМПЛЕКСА Cu(I) С БИС[(3,5-ДИМЕТИЛИЗОКСАЗОЛ-4-ИЛ)МЕТИЛ СУЛЬФАНИЛ]ЭТАНОМ И ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Г. М. Нуртдинова^{1,2}, Н. С. Ахмадиев¹, В. Р. Ахметова¹

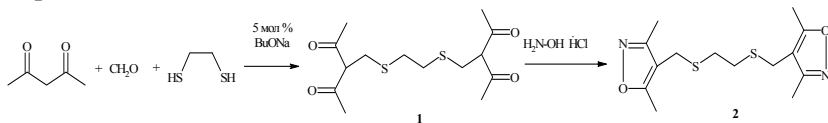
¹Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа
e-mail: vnirara@mail.ru

²Башкирский государственный университет, Уфа
e-mail: nurtdinova.galiya@mail.ru

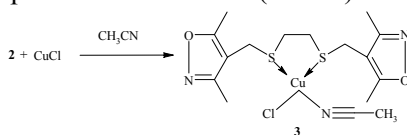
Реакция аминометилирования ацетиленов открывает путь к ключевым синтонам азотсодержащих гетероциклов, в том числе биоактивных алкалоидов. Известно, что соли одновалентной меди катализируют реакции ацетиленовых соединений. В Институте нефтехимии и катализа РАН разработаны новые реагенты аминометилирования ацетиленов – *N,N,N,N*-тетраметилметандиамин **5** и бис(1,3-оксазолидин-3-ил)метан **6**.

Целью настоящей работы является поиск новых эффективных металлокомплексных катализаторов Cu(I) в реакциях аминометилирования ацетиленов реагентами **5** и **6**.

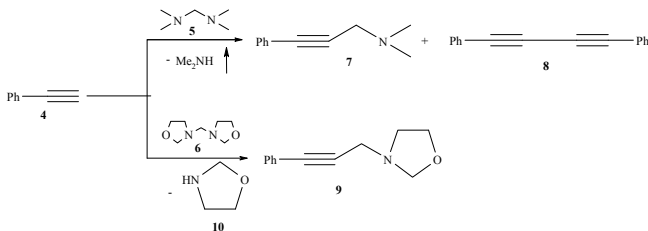
Синтез прекурсора **1** для получения комплекса Cu(I) осуществлен мультикомпонентной реакцией ацетилацетона с CH₂O и этандитиолом в присутствии 5 мол.% BuONa. Реакция бис-дикетона **1** с гидросиламином дает бис-изоксазольный лиганд **2**.



Селективный синтез комплекса Cu(I) реализуется в ацетонитриле при 60 °С в соотношении 1:1 лиганд **2**-CuCl с формированием цис-S,S-координированного хелата **3** (~70 %).



Изучена каталитическая активность комплекса **3** в реакциях аминометилирования фенилацетилена **4** реагентами **5** и **6**.



Взаимодействие с реагентом **5** проходит с образованием целевого продукта **7** и побочного – бис-фенилацетилена **8**. Реакция с реагентом **6** селективно дает продукт 3-(3-Фенилпроп-2-ин-1-ил)-1,3-оксазолидин **9**. Сравнение каталитической активности комплекса **3** проведено относительно CuCl и без катализатора (табл. 1, 2).

Таблица 1

Влияние катализаторов на выход продуктов реакции аминометилирования фенилацетилена с помощью *N,N,N,N*-тетраметилметандиамина

Катализатор	Общий выход, %	Содержание исходного, целевого, побочного продуктов, %			Конверсия, %	Селективность, %
		Алкин 4	Продукт 7	Продукт 8		
-	6	1,5	78	20,5	98,5	79
CuCl	94	6,5	70	23,5	98,97	71
Комплекс 3	96	6	90	4	98,86	91

Таблица 2

Влияние катализаторов на выход продуктов реакции аминометилирования фенилацетилена с помощью бис(1,3-оксазолидин-3-ил)метана

Катализатор	Общий выход, %	Содержание исходного, целевого, побочного продуктов, %			Конверсия, %	Селективность, %
		Алкин 4	Продукт 9	Продукт 10		
-	0	100	-	-	-	-
CuCl	80	70,6	28,8	0,6	29,4	98
Комплекс 3	85	-	98	2	100	98

Как видно, комплекс **3** является эффективным катализатором в реакции аминометилирования фенилацетилена **4** реагентом бис(1,3-оксазолидин-3-ил)метан **6**, способствуя повышению селективности (90 %) и конверсии исходных реагентов (98–100 %) по сравнению с катализатором CuCl.

ФОТОХРОМНЫЕ СПИРОПИРАНЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ 2-МЕТИЛ-4,6-ДИФОРМИЛРЕЗОРЦИНА

**И. В. Ожогин, Е. Л. Муханов, М. Б. Лукьянова,
О. А. Комиссарова, Б. С. Лукьянов, Ю. А. Щекина,
В. И. Малай, О. И. Дмитриева**

*Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета,
Россия, 344090, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки 194/2
e-mail: lab811@ipoc.sfedu.ru*

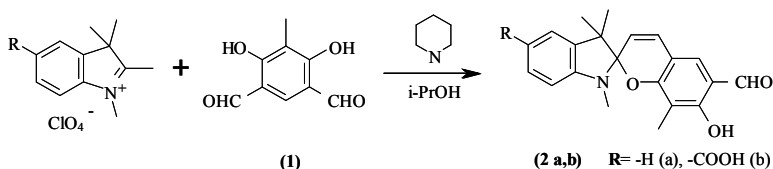
Спиропираны (СП) являются одним из наиболее исследуемых классов органических фотохромных соединений, обеспечивающих к себе интерес благодаря возможности фотоиндуцированного переключения между двумя изомерными формами – неокрашенной спироциклической и ярко-окрашенной мероцианиновой [1; 2].

Ранее были описаны индолиновые спиропираны [3], полученные на основе 2,4-дигидроксиизофталевого альдегида и содержащие орто-расположенные гидрокси- и формильную группы в положениях 5' и 6' [2Н]-хроменового фрагмента соответственно. Наличие данного функционального узла в молекуле делает подобные соединения предшественниками бис-спиропиранов (БСП), содержащих в структуре два фотоактивных центра, и, следовательно, имеющих потенциальную возможность переключения между тремя и более изомерными формами, что позволяет рассматривать их в качестве прототипов мультипозиционных молекулярных переключателей [4].

Целью настоящей работы стали синтез и исследование СП индолинового ряда на основе 2-метил-4,6-диформилрезорцина (1), содержащих орто-расположенные гидрокси- и альдегидную группы в положениях 7' и 6' [2Н]-хроменового фрагмента, – предшественников несимметричных БСП.

Целевые СП (2) были получены по реакции конденсации эквивалентных количеств 2-метил-4,6-диформилрезорцина с соответствующими перхлоратами индоленилия в присутствии пиперидина при кипячении в изопропиловом спирте. Карбоксильная группа в положении 5 соединения (2b) была введена не только в качестве

акцепторного заместителя, но и как дополнительный функциональный узел для дальнейшего связывания, к тому же повышающий растворимость спиропирана в воде, что является несомненным плюсом в случае использования данного рода соединений в целях биологических исследований или в качестве хемосенсоров на ионы металлов.



Строение полученных СП было доказано данными элементного анализа, ЯМР ^1H и ИК спектроскопии, а также с помощью метода масс-спектрометрии.

Фотохимические исследования показали наличие у полученных СП фотохромных свойств в ацетонитрильных растворах при комнатной температуре (рис.). Интересным наблюдением, требующим дальнейших исследований, стало увеличение времени жизни открытой формы СП с 19 до 29 с при введении акцепторного карбоксильного заместителя в индолиновую часть молекулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и науки РФ в рамках государственного задания по проекту №1895.

Литература

1. Minkin V.I. // Chem. Rev., 2004, 104, 5, 2751–2776.
2. Aldoshin S.M. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Vol. 2 / eds. J. C. Crano, R. J. Guglielmetti, Kluwer Plenum, New York, 1999, 297 p.
3. Алексеев Ю.С., Лукьянов Б.С., Утенышев А.Н., Муханов Е.Л., Клецкий М.Е., Ткачев В.В., Кравченко Н.Н., Минкин В.И., Алдошин С.М. // Химия гетероцикл. соединений, 2006, 6, 919.
4. Minkin V.I. Molecular Switches. Vol. 1 / eds. B. L. Feringa and W. R. Browne, Wiley, 2011, 37 p.

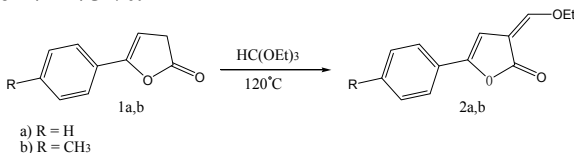
РЕАКЦИИ 3Н-ФУРАН-2-ОНОВ С ТРИЭТИЛФОРМИАТОМ И ГУАНИДИНОМ

А. К. Осипов, А. Ю. Егорова

*Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского,
Российская Федерация, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83, корп. 1
e-mail: osiposania@yandex.ru*

Важным классом гетероциклических соединений, представляющих значительный интерес, являются – 5R-3Н-фуран-2-оны. Ранее было изучено, что фуран-2-оны способны участвовать в различных конденсациях, проходящих по метиленовому звену, вступать в конденсации Манниха, Михаэля, с ароматическими альдегидами и т. д.

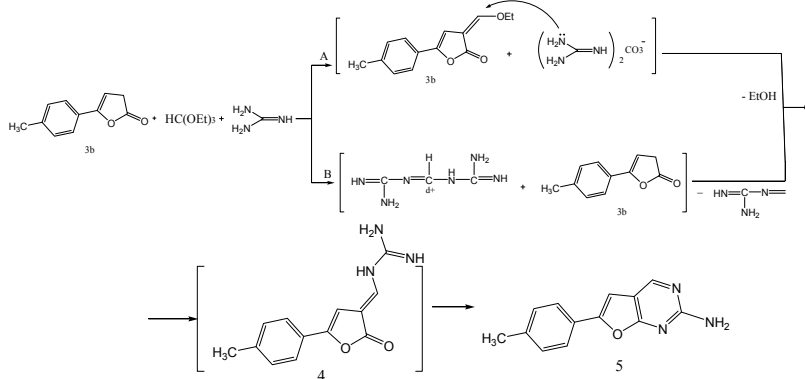
Изучены синтетические возможности 5-арил-3Н-фуран-2-онов (1a,b) при взаимодействии с избытком триэтилформиата. Реакция проводилась при нагревании реагентов до 120 °С. Выход продуктов составляет 71–73 %.



Строение 3-этоксиметил-5-арил-3Н-фуран-2-онов (2a,b) подтверждено данными ИК- и ЯМР ¹Н-спектроскопии. Нами была осуществлена трехкомпонентная конденсация 3Н-фуран-2-она, триэтилформиата и гуанидина. Выход продукта (5) 73–75 %.

Взаимодействие 5-арил-3Н-фуран-2-онов с этилформиатом и гуанидином протекает по схеме каскадной гетероциклизации. Субстраты, используемые в трехкомпонентной конденсации, содержат несколько реакционных центров, что делает возможным различные комбинации попарных реакций всех компонентов. Первоначально происходит конденсация исследуемых соединений с триэтилформиатом с образованием 3-этоксиметил-3Н-фуран-2-онов, которые далее взаимодействуют с гуанидином (путь А). Нельзя было исключить и другое направление взаимодействия – первоначальное образование продукта конденсации ортоэфира с

гуанидином, который далее вступает в конденсацию с фураноном 1. Любая из последовательностей приводит к интермедиату, содержащему в своей структуре бифункциональное енаминное звено $-N=C=C-$, амина и имино группы. Образование соединений 5 осуществляется за счет атаки последних на атом углерода карбонильной группы фуранонового кольца.



Состав и структура 5-толилфуоро[2,3-d]пиримидин-2-амина (5) определена на основании данных элементного анализа, ИК-, ЯМР ^1H -спектроскопии.

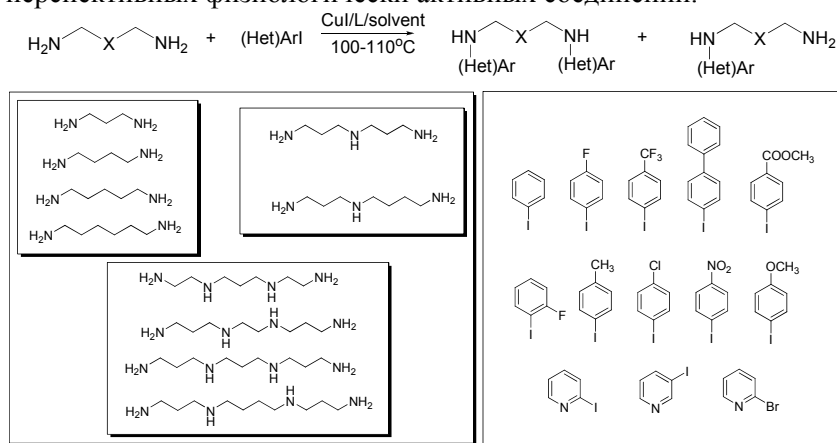
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант 13-03-00318).

Cu(I)-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ АРИЛИРОВАНИЕ ДИАМИНОВ И ПОЛИАМИНОВ

С. П. Панченко, М. В. Анохин, А. Д. Аверин, И. П. Белецкая

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинские Горы, 1–3
e-mail: nevermind1234@list.ru*

Каталитическое арилирование оксидиаминов и полиаминов с использованием комплексов одновалентной меди активно изучается в лаб. ЭОС химического факультета МГУ на протяжении последних 5 лет [1]. В рамках данных исследований осуществлено комплексное изучение арилирования и гетероарилирования ряда диаминов, триаминов и тетрааминов иодбензолом и его производными, содержащими электронодонорные и электроноакцепторные заместители, а также 2- и 3-иодпиридинами, с целью синтеза продуктов *N,N'*-диарилирования, представляющих интерес в качестве перспективных физиологически активных соединений.



Все реакции проводили, используя 2,5 экв. арилиодидов, в качестве источника одновалентной меди использовали CuI, в качестве лигандов – *l*-пролин (**L1**), 2-(изобутирил)циклогексанон (**L2**), *N,N'*-диметилглицин (**L3**). Реакции осуществляли в присутствии основания Cs₂CO₃, в качестве растворителей использовали MeCN,

EtCN (при температуре кипения) и DMF (при 110 и 140 °С). Стандартное количество катализатора составляло 5 мол.% на арилирование одной аминогруппы, при необходимости его увеличивали до 10 мол.% или уменьшали до 1 мол.%. Обнаружено, что *N,N'*-диариллирование в целом легче происходит для тетрааминов, в ряде случаев ди- и триамины образуют преимущественно продукты моноариллирования, диариллирование закономерно протекает легче при использовании иодаренов с электрооакцепторными заместителями. Наиболее эффективная каталитическая система для диариллирования диаминов – CuI/L2/DMF, для части полиаминов – CuI/L1/EtCN, а для некоторых – CuI/L2/DMF. Наиболее активный 2-иодпиридин приводит к образованию значительного количества продуктов полигетероариллирования в реакциях с полиаминами, при этом оказалось возможным использование менее активного 2-бромпиридина для гетероариллирования полиаминов [2]. Для подавления побочных процессов при гетероариллировании тетрааминов 2-иодпиридином в ряде случаев использовали MeCN вместо более высококипящего EtCN, а также уменьшали загрузку катализатора до 1 мол.%. Из диаминов наименее реакционноспособным оказался 1,4-бутандиамин, наиболее сложно протекают реакции с тетрааминами, содержащими этилендиаминовые фрагменты, в связи с образованием продуктов *N,N*-диариллирования и ариллирования вторичных диалкиламиногрупп. Наиболее трудно вступает в реакции 4-иоданизол, наилучшие выходы получаются с иодбензолом и его производными, содержащими в *para*-положении к атому иода такие заместители, как фтор и трифторметильная группа. Наиболее активный 4-иоднитробензол оказался проблемным реагентом, так как давал сложные смеси продуктов реакции. Максимальные выходы продуктов *N,N'*-диариллирования после хроматографического выделения достигали 76 %.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00796.

Литература

1. Anokhin M.V., Averin A.D., Beletskaya I.P. // Eur. J. Org. Chem. 2011, 31, 6240–6253.
2. Anokhin M.V., Averin A.D., Panchenko S.P., Maloshitskaya O.A., Buryak A.K., Beletskaya I.P. // Helv. Chim. Acta. 2015, 98, 1, 47–59.

**МУЛЬТИКОМПОНЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ
САЛИЦИЛОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ, МАЛОНОНИТРИЛА
И 4-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛ-2*H*-ПИРАН-2-ОНА:
БЫСТРЫЙ И ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ
2-АМИНО-4*H*-ХРОМЕНОВ**

Ф. В. Рыжков, С. И. Бобровский, М. Н. Элинсон

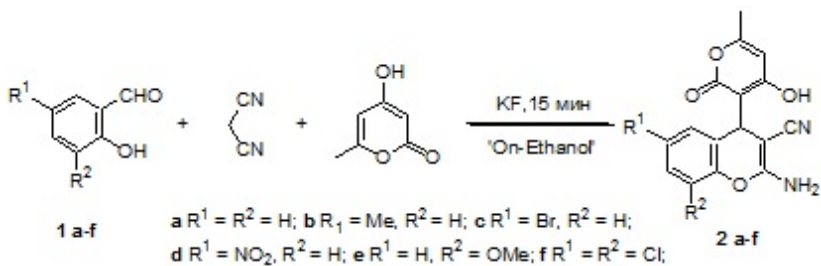
*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский просп. 47
e-mail: ryzhkov.fe@ya.ru*

2-Амино-4*H*-хромены проявляют противовоспалительную, спазмолитическую, антианафилактическую и диуретическую активность, а также известны как антикоагулянты [1]. 2-амино-4*H*-хромены, содержащие нитрильную группу, используются при лечении различных типов артритов и применяются в терапии многих видов рака [2].

В органическом синтезе в последнее время активно уделяется внимание проведению реакций в минимальном количестве растворителя, а также в эмульсионных системах, в условиях ‘on-solvent’-процессов. Это направление может получить широкое развитие, поскольку такой способ проведения реакций минимизирует отходы и отвечает современным требованиям «зеленой химии».

Целью настоящего исследования являлась разработка простого и эффективного метода синтеза 2-амино-4*H*-хроменов путём трансформации салициловых альдегидов, малононитрила и 4-гидрокси-6-метил-2-*H*-пиран-2-она.

Мультикомпонентная трансформация салициловых альдегидов, малононитрила и 4-гидрокси-6-метил-2-*H*-пиран-2-она в спиртовой эмульсии, катализируемая фторидом калия, приводит к ранее неизвестным функционально замещённым 2-амино-3-циано-4*H*-хроменам с выходами 80–90 %:



Реакция проста в осуществлении, конечные соединения не требуют дополнительной очистки и выделяются простым фильтрованием с последующим промыванием небольшим количеством воды. Такая 'on-solvent' процедура позволяет объединить возможности мультикомпонентных процессов и экологичные преимущества современной «зеленой химии».

Литература

1. Aryapour H., Mahdavi M., Mohebbi S.R. // Frch. Pharm. Res. 2012, 35, 9, 1573–1582.
2. Skommer J., Wlodkowic D., Matto M., Eray M., Pelkonen J. // Leukemia Res. 2006, 30, 322–333.

СИНТЕЗ ТРИФТОРМЕТИЛИРОВАННЫХ 1,2- И 1,4-ДИАЗИНОВ НА ОСНОВЕ 2-ТРИФТОРАЦЕТИЛХРОМОНОВ

А. В. Сафрыгин, Р. А. Иргашев, В. Я. Сосновских

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: SafryginAV@yandex.ru

Пиридазины (1,2-диазины) и пиазины (1,4-диазины) являются важнейшими классами азотистых гетероциклов и успешно используются в различных областях современной техники и медицины. В частности, CF_3 -содержащие производные данных диазинов проявляют различные виды биологической активности и привлекают большой интерес [1; 2].

Нами разработан простой и удобный подход к синтезу CF_3 -содержащих пиазинов и пиридазинов на основе 2-трифторацетилхромон ов **1**. Установлено, что эти соединения реагируют с 1,2-диаминами с образованием различных производных 1,4-диазина. Так, при взаимодействии хромон ов **1** с этилендиамином в присутствии уксусной кислоты в среде метанола при комнатной температуре в течение 2 суток образуются производные 1,2,5,6-тетрагидропиазина **2** с выходами 48–61 %.

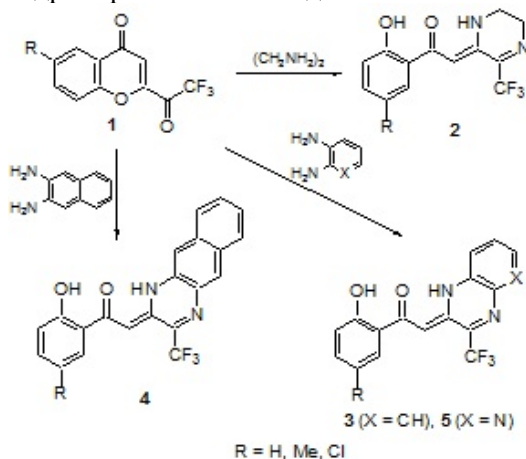


Схема 1. Синтез CF_3 -содержащих пиазинов **2–4**

Аналогичным образом реакции хромонов **1** с ароматическими 1,2-диаминами, такими как *o*-фенилендиамин, 2,3-диаминонафталин и 2,3-диаминопиридин при кипячении в уксусной кислоте в течение 4 ч образуют производные хиноксалина **3**, бензо[*g*]хиноксалина **4** и пиридо[2,3-*b*]пиридина **5** соответственно с выходами 79–98 % (схема 1) [3].

Далее нами были изучены реакции полученных трифторметилированных производных пиразина **3–5** с гидразином в среде *n*-бутилового спирта при кипячении в течение 16 ч. В результате получены 3- CF_3 -пиридазины **6** с выходами 52–81 % (схема 2).

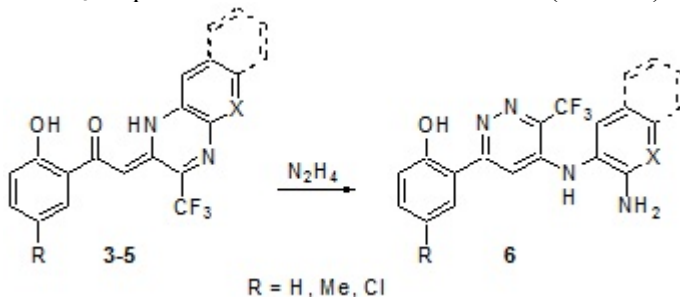


Схема 2. Синтез CF_3 -содержащих пиридазинов **6**

Строение всех новых соединений строго доказано методами ЯМР, ИК-спектроскопии, РСА и элементного анализа. Полученные трифторметилированные пиразины и пиридазины **2–6** представляют большой интерес с точки зрения потенциальной биологической активности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (14-03-00179) и в ходе выполнения задания Министерства образования и науки РФ.

Литература

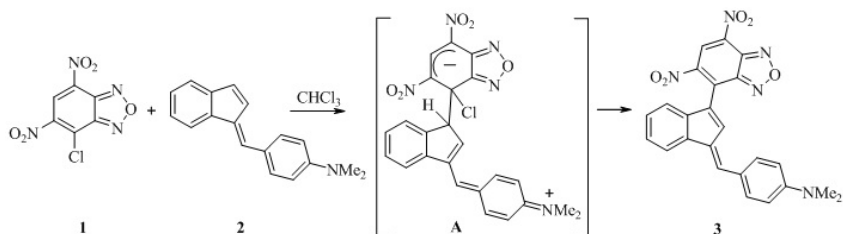
1. Smits R.A., Lim H.D., Hanzer A., Zuiderveld O.P., Guaita E., Adami M., Coruzzi G., Leurs R., de Esch I.J.P. // *J. Med. Chem.* 2008, 51, 8, 2457–2467.
2. Altomare C., Cellamare S., Summo L., Catto M., Carotti A., Thull U., Carrupt P.-A., Testa B., Stoeckli-Evans H. // *J. Med. Chem.* 1998, 41, 20, 3812–3820.
3. Irgashev R.A., Safrygin A.V., Ezhikova M.A., Kodess M.I., Rösenthaler G.-V., Sosnovskikh V.Ya. // *Tetrahedron.* 2015, 71, 12, 1822–1830.

**ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРИЦИКЛИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
ПРОДУКТА РЕАКЦИИ
(N,N-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛ)БЕНЗОФУЛЬВЕНА
С 5,7-ДИНИТРО-4-ХЛОРБЕНЗОФУРАЗАНОМ**

Ю. П. Семенюк, П. Г. Морозов, М. Е. Клецкий, О. Н. Буров

*Южный федеральный университет,
Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7
e-mail: tavunova@mail.ru*

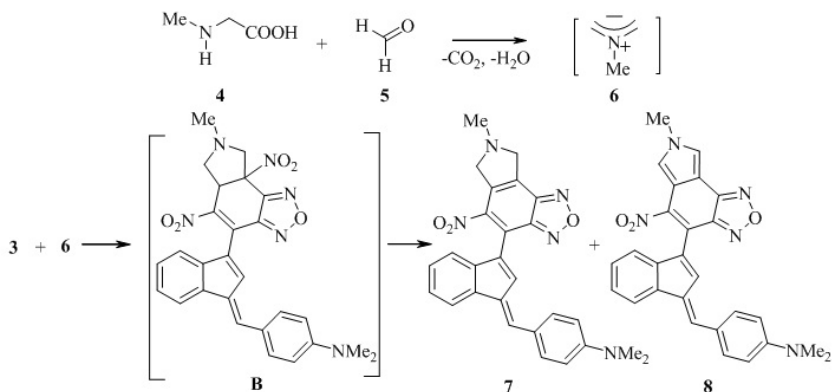
Органические соединения с внутримолекулярным переносом заряда, разделенные системой сопряженных связей, могут проявлять нелинейно-оптические свойства. В рамках проблемы синтеза таких структур предложен метод функционализации суперэлектрофильного 5,7-динитро-4-хлорбензофуразана **1** путем замещения подвижного атома хлора π -избыточным бензофульвеном **2**.



При смешивании в хлороформе при комнатной температуре эквивалентных количеств суперэлектрофила **1** с бензофульфеном **2** быстро и с высоким выходом образуется глубоко окрашенный в зеленый цвет диарил **3**. Интермедиатом этой S_NAr-S_EAr реакции, вероятно, является биполярный σ -комплекс Мейзенгеймера-Уэланда **A** [1]. Присутствие в одной молекуле донорного и акцепторного фрагментов в сочетании с системой сопряженных связей приводит к внутримолекулярному переносу заряда. По данным газофазных квантово-химических DFT-расчетов в базе B3LYP/6-31G(gd), перенос электронной плотности от бензофульвенового фрагмента к нитробензоксадиазольному для

диарила **3** составляет 0,27 е. Плоскость бензофульвенового фрагмента повернута относительно плоскости динитробензоксадиазольного на 38°.

Мы исследовали реакции [3+2] циклоприсоединения к диарилу **3** простейшего нестабилизированного азометинилада, генерируемого *in situ* стандартным способом из саркозина **4** и формальдегида **5**.



В процессе циклоприсоединения, вероятно, сначала образуется циклоаддукт **B**, однако выделить его препаративно нам не удалось. В реакционной смеси присутствуют лишь продукты элиминирования HNO₂ **7** и окислительной ароматизации **8**, которые были препаративно разделены методом колоночной хроматографии [2].

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 14-13-00103.

Литература

1. Kurbatov S., Rodriguez-Dafonte P., Goumont R., Terrier F. // Chem. Commun. 2003, 9, 17, 2150–2151.
2. Семенюк Ю.П., Морозов П.Г., Клецкий М.Е., Бузов О.Н., Чепрасов А.С., Курбатов С.В. // Журн. орган. химии. 2015, 51, 3, 462–464.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ 7-R-ПИРИДО[1,2-А]БЕНЗИМИДАЗОЛОВ

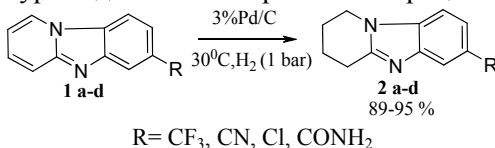
А. А. Соколов, А. А. Башкирова, А. А. Сажина, Р. С. Бегунов

*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
Российская Федерация, 150000, г. Ярославль, ул. Советская, 14
e-mail: morose@mail.ru*

Пиридо[1,2-а]бензимидазолы и их тетрагидропроизводные представляют интерес ввиду широкого спектра биологической активности, что позволяет использовать их в фармацевтике.

В продолжение наших работ по синтезу и функционализации замещенных пиридо[1,2-а]бензимидазолов было проведено изучение поведения данных структур в условиях каталитического гидрирования. Исследуемые соединения содержали несколько реакционных центров для восстановления: функциональные группы и циклы, входящие в состав ядра молекулы.

Для гидрирования использовали проточный реактор H-Cube Pro (Thales Nano). Преимуществом проточной химии является возможность изменять время нахождения реакционной смеси у катализатора, варьируя скорость течения растворителя. В совокупности с возможностью быстрого подбора катализатора, это обеспечивает высокую селективность процессов. Было изучено влияние природы катализатора, процентного содержания активного компонента, температуры и давления на протекание процесса.



В результате исследований подобраны условия, позволяющие селективно осуществлять восстановление пиридинового цикла, не затрагивая другие функциональные группы. Проведение процесса также не сопровождалось реакцией дегалогенирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 178 в рамках базовой части государственного задания на НИР ЯрГУ).

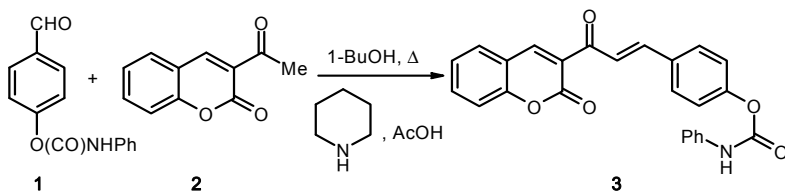
СИНТЕЗ НОВЫХ ХАЛКОНОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ ФРАГМЕНТОМ

Н. Н. Степкина, А. В. Великородов

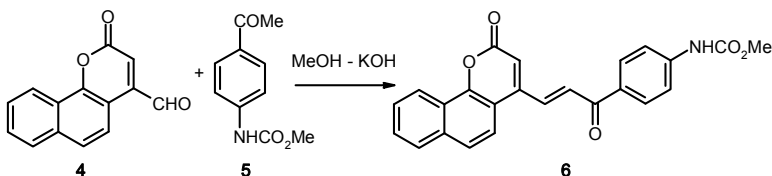
*Астраханский государственный университет,
Российская Федерация, 414000, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1
e-mail: org@asu.edu.ru*

Халконы представляют значительный интерес для химиков и биохимиков, что обусловлено легкостью их синтеза, широким спектром фармакологической активности, а также возможностью использования их в качестве ценных полупродуктов в синтезе различных гетероциклических соединений.

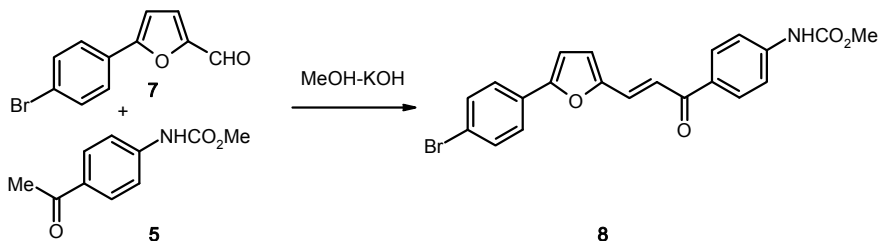
В развитие исследований по синтезу новых халконов с гетероциклическим фрагментом [1] нами изучено взаимодействие фенил N-(4-формилфенил)карбамата (**1**) с 3-ацетил-2H-хромен-2-оном (**2**) в бутаноле-1 в присутствии пиперидина и ледяной уксусной кислоты. Установлено, что реакция приводит к образованию 4-[(E)-3-оксо-2H-хромен-3-ил]-1-пропенил]фенил N-фенилкарбамата (**3**) с выходом 89 %.



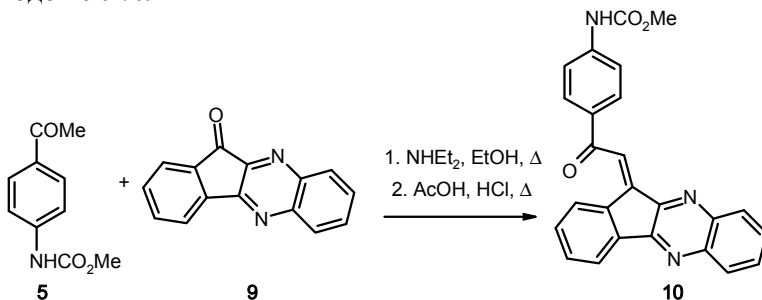
Взаимодействие альдегида **4** с метил N-(4-ацетилфенил)карбаматом (**5**) в метаноле в присутствии гидроксида калия завершается образованием халкона **6** с фрагментом 2H-бензо[h]хромен-2-она (выход 64 %).



В аналогичных условиях взаимодействием производного 5-(4-бромфенил)фуран-2-карбальдегида **7** с карбаматом **5** получен халкон **8** с выходами 78 %.



Альдолю-протоновой конденсацией карбамата **5** с 11-*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-2-оном (**9**) в этаноле в присутствии диэтиламина и при последующем нагревании в ледяной уксусной кислоте в присутствии концентрированной HCl получен (*E*)-метил 4-(2(11-*H*-индено[2,1-*b*]хиноксалин-11-илиден)ацетил)фенилкарбамат (**10**) с выходом 90 %.



Строение новых соединений подтверждено методами ИК, ЯМР ¹H спектроскопии и элементным анализом.

Работа выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, грант № 115021010181.

Литература

1. Великородов А.В., Ионова В.А., Темирбулатова С.И., Титова О.Л., Степкина Н.Н. // Журн. орган. химии. 2013, 49, 11, 1631–1637.

СИНТЕЗ 3((5-АРИЛ-2-ОКСОФУРАН-3(2H)-ИЛИДЕН)МЕТИЛ)-4Н-ХРОМЕН-4-ОНОВ, РЕАКЦИИ С ГИДРАЗИНОМ И БЕНЗИЛАМИНОМ

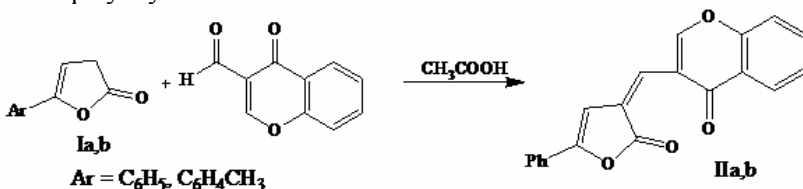
Е. Г. Стулова, А. А. Веревошкин, А. Ю. Егорова

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
Российская Федерация, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
e-mail: evgenia257@bk.ru*

Немаловажным фактором, стимулирующим развитие химии фуран(пиррол)-2-онов, является близость по строению рассматриваемых соединений к природным субстратам. Высокий синтетический потенциал исследуемых соединений и перспективность их использования при получении различных, в том числе труднодоступных соединений, обладающих широким спектром полезных свойств, делает их подходящими субстратами для тонкого органического синтеза.

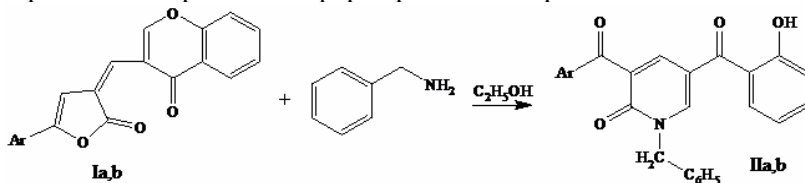
Нами впервые разработана методика синтеза 3-арилиден-3Н-фуран-2-онов, имеющих в положении С-3 хромононовый фрагмент, что дает дополнительные реакционные центры и открывает новые возможности для дальнейшей модификации соединений, создания практически важных веществ.

Взаимодействие 5-Аг-3Н-фуран-2-онов (Ia,b) и 3-формилхромона проводилось в мольном соотношении реагентов в растворе уксусной кислоты.



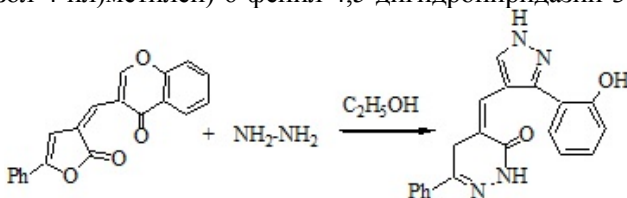
Квантово-химические расчеты геометрии данной молекулы показали, что все структурные фрагменты лежат в одной плоскости, что обеспечивает максимальную цепочку сопряжения. Расположение карбонильных групп, их различный характер (кетонная, лактонная), сопряженные двойные связи (циклические, экзоциклическая) могут вносить свои особенности в поведение изучаемых соединений.

С целью получения N-гетероаналогов изучена реакция 3-((5-арил-2-оксофуран-3(2H)-илиден)метил)4Н-хромен-4-она с бензиламином. Высокая реакционная способность по отношению к нуклеофильным реагентам обусловлена наличием в молекуле четырех электрофильных центров. Установлено, что соединение Ia,b легко взаимодействует с бензиламином. Вероятная схема реакции включает нуклеофильную атаку амина по электрофильному центру фуранового кольца, что приводит к раскрытию как фуранового, так в дальнейшем и хромонового фрагментов, гетероциклизация интермедиатов приводит к формированию пиридинового кольца.



Продукты реакции охарактеризованы с помощью данных ЯМР спектроскопии, включая двумерную спектроскопию (HSQC, NOESY) как 3-(арилкарбонил)-1-бензил-5-(2-гидроксибензол)пиридин-2(1H)-он.

Показано, что взаимодействие соединения Ia с избытком гидразина протекает также с раскрытием O-содержащих гетероциклов с последующей N-гетероциклизацией в 4-((3-(2-гидроксифенил)-1H-пирозол-4-ил)метил)-6-фенил-4,5-дигидропиридазин-3(2H)-он.



Продукт реакции охарактеризован с помощью данных ЯМР спектроскопии, включая двумерную спектроскопию (HSQC, NOESY).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00318).

АЦЕТИЛЕНФОСФОНАТЫ В СИНТЕЗЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

К. С. Титов, М. Н. Кривчун, Н. И. Свиницкая

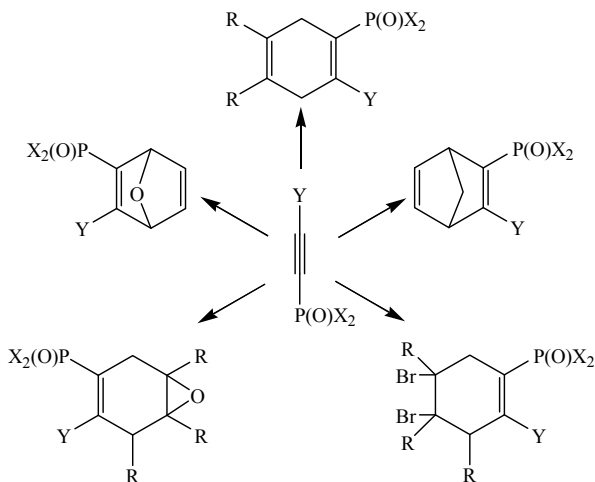
*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)
Российская Федерация, 190013, г. Санкт-Петербург, Московский просп., 26
e-mail: kstitov@mail.ru*

Шестичленные алициклические соединения, имеющие атом фосфора непосредственно связанный с кольцом, обладают рядом ценных практических свойств и могут применяться в качестве гербицидов и росторегуляторов, противогриппозных препаратов, в качестве сополимеров при производстве специальных пластмасс и др. Алициклические дифосфонаты интересны как полупродукты в синтезе различных циклических вторичных и третичных фосфинов, которые часто рассматриваются как перспективные лиганды для металлокомплексного катализа. При этом количество методов синтеза шестичленных алициклических соединений весьма ограничено.

Одним из удобных методов синтеза шестичленных карбоциклических структур, является циклоприсоединение сопряженных диенов к ацетиленам, (реакция Дильса–Альдера), приводящее к соответствующим циклогексадиенам. Так, введение в реакцию Дильса–Альдера с классическими 1,3-алкадиенами ацетиленфосфонатов позволяет получить соответствующие замещенные циклогекс-1-енил- и циклогекса-1,4-диенилфосфоновые кислот. Взаимодействие 2-хлорацетилендиметилфосфоната и тетраметилацетилендифосфоната с неклассическими 1,3-диенами приводит к образованию фосфорсодержащих бициклических соединений – бицикло[2.2.1(2)]алка-2,5-диен-2-илфосфонатов. Использование микроволнового облучения позволяет существенно сократить время реакции и одновременно увеличить выход целевых 1,4-циклогексадиенилфосфонатов по реакции Дильса–Альдера.

Удобным подходом к синтезу новых производных фосфорзамещенных карбоциклических соединений ряда гексана является функционализация циклогекса-1,4-диенилфосфонатов. Так, эпок-

сидирование и бромирование циклогексадиенилфосфонатов, полученных в результате диеновой конденсации, позволяет синтезировать ряд новых бром- и эпоксизамещенных 1,4-циклогексадиенилфосфоновых кислот.



$X=OMe, Ph, Cl$; $Y=P(O)(OMe)_2$ $Y=Cl, Ph, P(O)Ph_2$; $R=H, Me$.

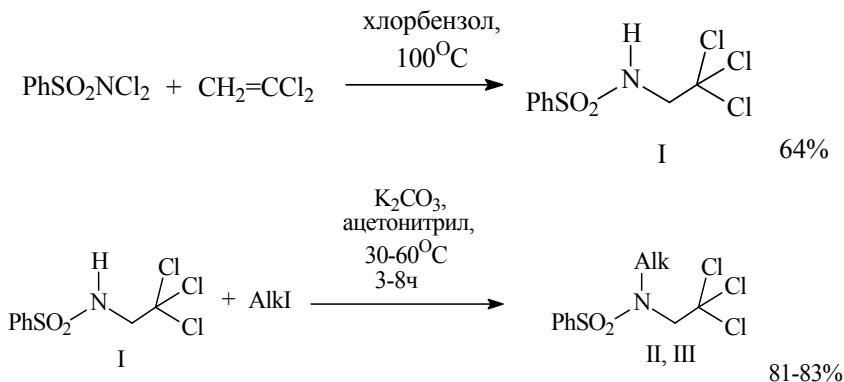
Строение полученных соединений доказано методами спектроскопии ЯМР 1H , ^{13}C и ^{31}P , а также масс-спектрометрии высокого разрешения.

N-АЛКИЛИРОВАНИЕ N-(2,2,2-ТРИХЛОРЭТИЛ)БЕНЗОЛСУЛЬФОНАМИДА

К. П. Федотова, И. В. Никитин, Г. Н. Чернышева

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
факс (3952)396046,
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1
e-mail: gelya2010@iioch.irk.ru*

Важными представителями сульфонамидов являются полихлорэтиламиды сульфокислот, которые представляют интерес в качестве ценных реагентов [1–3], биологически активных веществ [4; 5], объектов фундаментальных стереохимических исследований [6; 7]. Нами разрабатываются препаративно эффективные подходы к галогенсодержащим полиамидным системам, представляющим интерес в качестве реагентов, лигандов, потенциальных биологически активных соединений. В рамках этих исследований изучено взаимодействие трихлорэтилбензолсульфонамида (I), с иодметаном и иодэтаном (II, III). Сульфонамид (I) был синтезирован в соответствии с ранее разработанными методами, основанными на взаимодействии N,N-дихлорамидов с дихлорвенилиденем [8].



Соединения II, III были очищены колоночной хроматографией, при этом использовали силикагель 230–400 mesh, элюент хлороформ. Выход соединений после очистки составил более 80 %.

Литература

1. Левковская Г.Г., Дроздова Т.И., Розенцвейг И.Б., Мирскова А.Н. // Успехи химии. 1999, 68, 7, 659–662.
2. Розенцвейг Г.Н., Попов А.В., Розенцвейг И.Б., Левковская Г.Г. // Журн. орган.химии. 2008, 44, 10, 1509–1513.
3. Розенцвейг И.Б., Ушакова И.В., Кондрашов Е.В., Розенцвейг Г.Н., Левковская Г.Г., Мирскова А.Н. // Журн. орган. химии. 2005, 41, 10, 1588–1590.
4. Mirskova A.N., Rudyakova E.V., Rozentsveig I.B., Stupina A.G., Levkovskaya G.G., Albanov A.I. // Pharm. Chem. J. 2001, 35, 311–314.
5. Giubellina N., Mangelinckx S., Törnroos K.W., De Kimpe N. // J. Org. Chem. 2006, 71, 5881–5887.
6. Чернышев К.А., Кривдин Л.Б., Розенцвейг Г.Н., Ушакова И.В., Розенцвейг И.Б., Левковская Г.Г. // Журн. орган. химии. 2008, 44, 1, 82–91.
7. Shaiyuan B.A., Chipanina N.N., Aksamentova T.N., Oznobikhina L.P., Rosentsveig G.N., Rosentsveig I.B. // Tetrahedron. 2010, 66, 44, 8551–8556.
8. Рыбакова Н.А., Достовалова В.И., Слепушкина А.А., Робос В.И., Фрейдлина Р.Х. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973, 359.

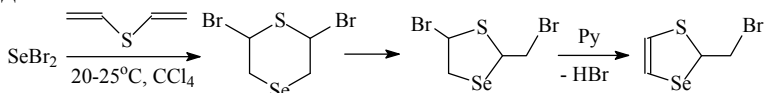
НОВАЯ РЕГИОСЕЛЕКТИВНАЯ РЕАКЦИЯ 2-БРОММЕТИЛ-1,3-ТИАСЕЛЕНОЛА С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

А. С. Филиппов, М. В. Пензик, С. В. Амосова, В. А. Потапов

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
 Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1
 e-mail: filippov@irioch.irk.ru

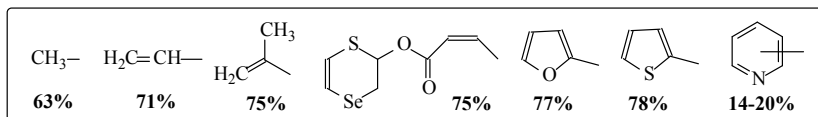
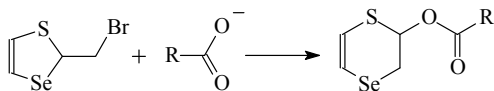
Систематически изучаются реакции электрофильных реагентов дихлорида и дибромида селена, которые впервые введены нами в органический синтез в 2003 году, приоритет признан за рубежом [1].

Осуществлена новая хемо-, региоселективная реакция присоединения дибромида селена, полученного *in situ* из элементарного селена и брома, к дивинилсульфиду [2] с образованием неизвестного ранее 2-бромметил-1,3-тиаселенола [3] с неожиданной реакционной способностью в нуклеофильных реакциях. В настоящее время разработан однореакторный способ этого нового реагента с выходом 95 %.



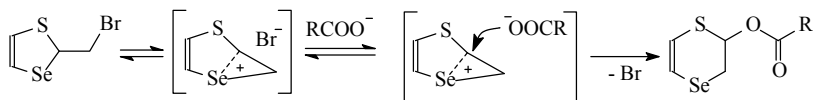
Обнаружена новая региоселективная реакция 2-бромметил-1,3-тиаселенола с ацетатом и метакрилатом натрия (MeCN, 60 °С) [4], 2-фуран- и 2-тиофенкарбоновой кислотами (20–25 °С, K₂CO₃) [5], в которой нуклеофильное замещение идет через неизвестную ранее перегруппировку с образованием новых гетероциклов, 2-замещенных 2,3-дигидро-1,4-тиаселенина. Следует подчеркнуть, что продуктов замещения брома с сохранением 1,3-тиаселенольного цикла не обнаружено даже в виде следов.

Реакция с акриловой и малеиновой кислотами идет при комнатной температуре в MeCN в присутствии K₂CO₃. С малеиновой кислотой реакция осуществлена по двум карбоксильным группам. Замена растворителя на ДМФА позволила осуществить реакцию с 2-, 3- и 4-пиридинкарбоновыми кислотами с образованием соответствующих 2-пиридил-2,3-дигидро-1,4-тиаселенинов с выходами 14–20 % (не оптимизированы).



Строение соединений доказано методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{77}Se , с использованием двумерных методик, масс-спектрометрии. Состав подтвержден данными элементного анализа.

Предполагаемый механизм реакции включает промежуточное образование селенираниевого катиона за счет анхимерного эффекта атома селена с замещением бром-аниона на карбоксилат-анион, который атакует атом углерода при атоме серы с раскрытием трехчленного цикла и расширением гетероцикла до шестичленного.



Таким образом, обнаружена и изучена новая реакция 2-бромметил-1,3-тиаселенола с карбоновыми кислотами и их солями, приводящая к ранее неизвестным 2-замещенным 2,3-дигидро-1,4-тиаселенина – перспективным полупродуктам и мономерам, потенциально биологически активным веществам.

Литература

1. Dutton J.L., Ragogna P.J. *Selenium and Tellurium Chemistry. From Small Molecules to Biomolecules and Materials* / eds. J. D. Woollins, R. S. Laitinen. Heidelberg, Springer, 2011, 186.
2. Amosova S.V., Penzik M.V., Albanov A.I., Potapov V.A. // *Tetrahedron Lett.* 2009, 50, 3, 306–308.
3. Trofimov B.A., Amosova S.V. // *Sulfur Rep.* 1984, 3, 323.
4. Амосова С.В., Пензик М.В., Потапов В.А., Албанов А.И. // *Журн. орган. химии.* 2012, 48, 11, 1519–1520.
5. Амосова С.В., Пензик М.В., Филиппов А.С., Албанов А.И., Потапов В.А. // *Журн. орган. химии.* 2014, 50, 11, 1718–1720.

СИНТЕЗ МЕДНОГО КОМПЛЕКСА 6-(1-ИМИДАЗОЛИЛ)-4-ТИОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

А. И. Чемезов¹, П. А. Слепухин², А. В. Пестов²

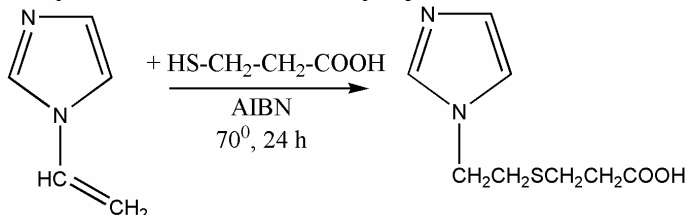
¹Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

²Институт органического синтеза УрО РАН,
Российская Федерация, 620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22
e-mail: chemezov198@mail.ru

Исследование и получение комплексных соединений металлов, содержащих производные имидазола, является актуальной задачей вследствие их способности эффективно катализировать реакции полимеризации. Полученные таким образом полимеры имеют высокую теплостойкость и хорошую адгезию к металлам. Помимо этого, комплексы имидазолсодержащих соединений с солями металлов являются стабильными соединениями [1].

Настоящая работа посвящена синтезу 6-(1-имидазолил)-4-тиокапроновой кислоты и ее комплекса меди(II).

Кислота синтезирована из N-винилимидазола и β-меркаптопропионовой кислоты в присутствии AIBN:



Взаимодействием основного карбоната меди(II) с 6-(1-имидазолил)-4-тиокапроновой кислотой был получен комплекс бис(6-(1-имидазолил)-4-тиокапроато)медь(II) тригидрат, состав которого был охарактеризован элементным анализом. Медленное упаривание водного раствора привело к получению монокристаллов синего цвета. Экспериментальный материал для РСА был собран на дифрактометре “Xcalibur 3”, оборудованном CCD детектором (излучение MoKα, графитовый монохроматор, в обл. углов θ 2,40 – 30,45°). Параметры моноклинной элементарной ячейки, пр.гр. P121/n1 уточнены по 4144 отражениям: a=11,8008(3),

$b=12,8681(2)$, $c=14,5956(4)$ Å, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=102,463(2)^\circ$, $V=2164,17(8)$ Å³, $d_{\text{выч}}=1,584$ г/см³ для $Z=4$ валового состава $C_{16}H_{22}N_4CuO_4S_2 \cdot 3H_2O$. Основные длины связей: Cu–N 1,983 – 1,987 Å; Cu – O_{COO} 1,977 Å; Cu – O 1,994; 2,429 Å.

В кристалле комплекса формального состава 1:2 медные металлоцентры объединены в димеры с расстоянием Cu...Cu 3,405 Å. Координационное окружение каждого металлоцентра – квадратная пирамида. Ее основание формируют два атома азота имидазольных циклов и два атома кислорода карбоксильных групп разных лигандов. В вершине находится мостиковый атом кислорода карбоксильной группы. Таким образом, каждый органический лиганд по отношению к «собственному» атому меди одnodентатен, в целом в комплексе – бидентатен. Хелатных циклов не образуется.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-7702.2015.3.

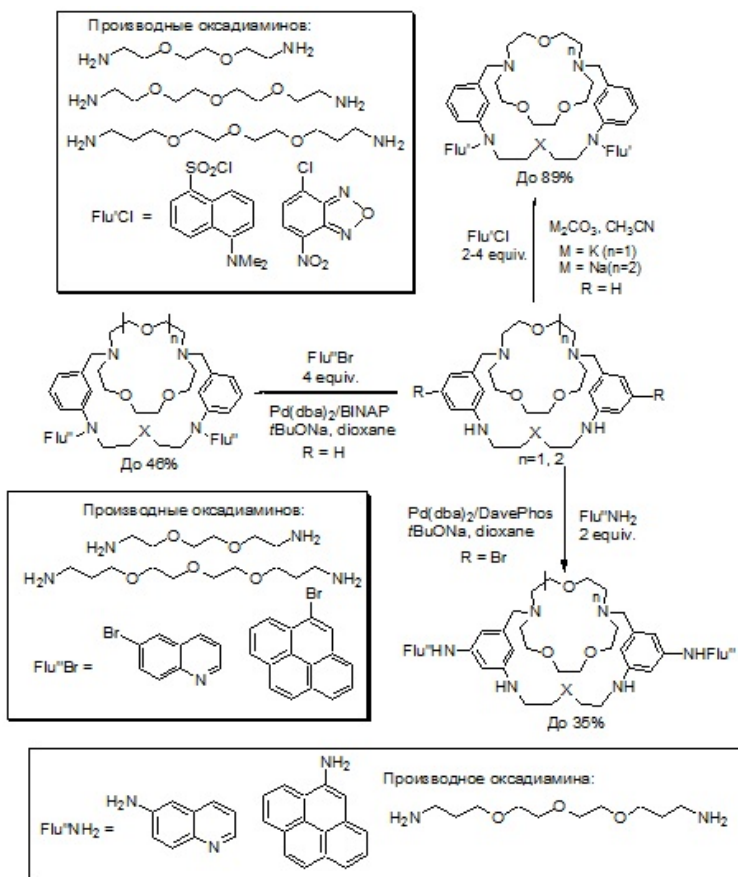
Литература

1. Чернин И.З. Смахов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 232 с.

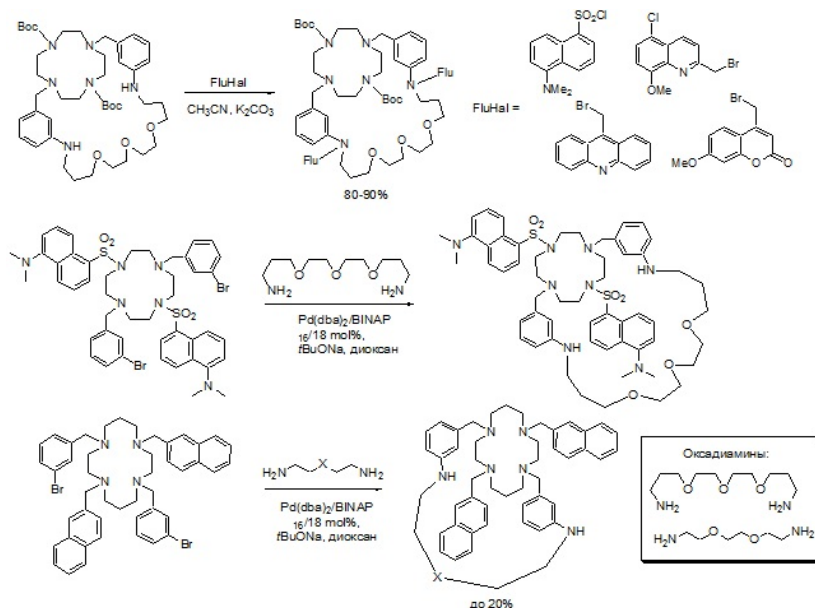
Pd(0)-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ АМИНИРОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ МАКРОПОЛИЦИКЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФЛУОРОФОРНЫЕ ГРУППЫ

Н. М. Черниченко, А. Д. Аверин, И. П. Белецкая

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинские Горы, 1–3
e-mail: natashachernichenko@gmail.com*



Палладий-катализируемая макроциклизация N,N' -ди(бромбензил)замещенных диазакраун-эфиров успешно использована для получения разнообразных криптандов [1]. Данные соединения модифицированы двумя дансильными флуорофорными группами с хорошими выходами, модификация нитробензофурановыми флуорофорами проходила с трудом. Модификация нафталиновым и пиреновым флуорофорами осуществлена Pd(0)-катализируемым аминированием. Ряд полученных соединений исследовали в связывании катионов металлов с использованием флуоресцентной спектроскопии и ЯМР-титрования.



Различными способами введены флуорофоры в молекулы макробициклических криптандов на основе тетраазамакроциклов, таких, как циклен и циклам. Данные флуорофорные группы являются заместителями при атомах азота либо центральных тетраазамакроциклов, либо достроенных оксадиаминовых цепей.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-00813.

Литература

1. Yakushev A.A., Chernichenko N.M., Anokhin M.V., Averin A.D., Buryak A.K., Denat F., Beletskaya I.P. // *Molecules*. 2014, 19, 1, 940–965.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ПОЛИМЕТАЛЛХЕЛАТСИЛОКСАНОВ

Н. П. Шапкин, Е. И. Карпова, М. В. Тутов,
С. В. Гардионов, В. И. Шапкина

*Дальневосточный Федеральный Университет,
Российская Федерация, 690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8*

При взаимодействии сульфенилхлоридов ацетилацетонатов металлов с поливинилполифенилсилсесвиоксаном (ПВПФС) было отмечено образование самоорганизующихся структур.

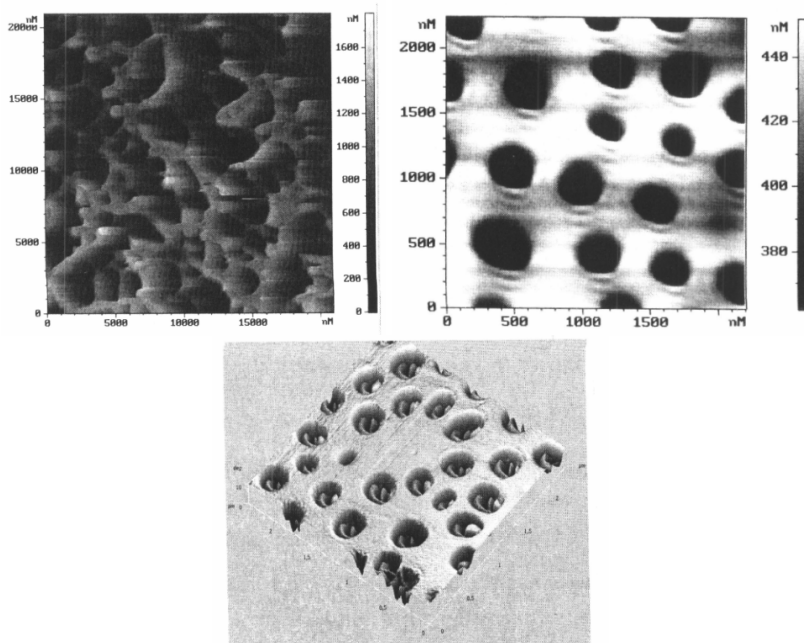


Рис. 3D визуализация поверхности полихлорацетилацетонатов поливинилполифенилсилоксана с помощью АСМ

Такая структурированность поверхности и наличие достаточно больших пор, позволяет предположить, что на основе полихромхелатоорганосилоксанов можно получать пористые мембраны.

С целью последующей модификации мембран на основе природных алюмосиликатов, оксида кремния и рисовой шелухи нами были получены гиперразветвленные кремнийорганические полимеры на основе поливинилсилесквиоксана, сульфенилхлоридов ацетилацетонатов металлов хрома, кобальта и алюминия и винилтрибутилсилана.

В результате проведенных исследований было показано, что достигнут предел насыщаемости в 60 %, при соотношении сульфенилхлорида ацетилацетонатов металлов и поливинилсилесквиоксана, равных соответственно 1:4, т. е. при взаимодействии сульфенилхлоридов ацетилацетонатов металлов с винильными группами, реакционная способность оставшихся винильных групп резко снижается и образование полимера не происходит.

В настоящей работе для последующего получения соединений с определенной структурой поливинилсилесквиоксана была изучена реакция присоединения сульфенилхлорида ацетилацетоната хрома, кобальта, алюминия, и анилина.

Исследование показало, что при соотношении реагентов 1:6, количество анилина, вступившего в реакцию с сульфенилхлоридом ацетилацетоната металла, составляет 97 %.

Некоторый избыток анилина необходим для полного прохождения побочной реакции образования хлорида фениламмония. Количество образовавшегося хлорида фениламмония позволяет контролировать полноту замещения сульфенилхлоридных групп.

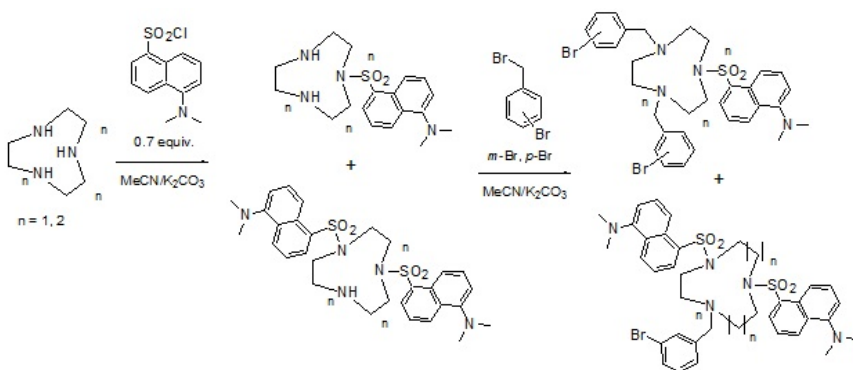
Состав и строение полученных соединений подтверждены методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

КРИПТАНДЫ НА ОСНОВЕ ТРИАЗАЦИКЛОАЛКАНОВ – ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОБЫ И ХЕМОСЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ

В. Н. Шевчук, Н. М. Черниченко, А. Д. Аверин, И. П. Белецкая

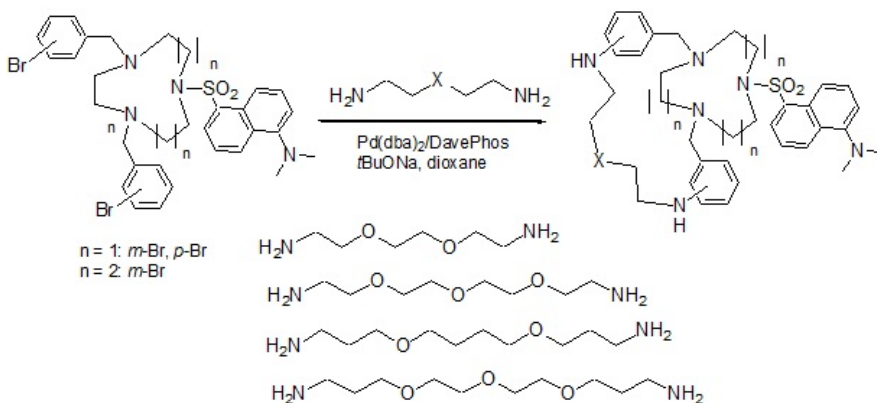
*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинские Горы, 1–3
e-mail: shevchuk.vadim.93@gmail.com*

Разработан метод получения криптандов на основе 1,4,7-триазабициклононана (ТАЦН) и 1,5,9-триазабициклододекана (ТАЦД). Для этого в молекулы исходных триазабициклоалканов введены дансильные флуорофорные заместители, а на второй стадии – по два бромбензильных заместителя. Для успешного проведения первой стадии необходимо использовать не более 0,7 экв. дансилхлорида и проводить реакцию путем медленного добавления реагента и при значительном разбавлении.

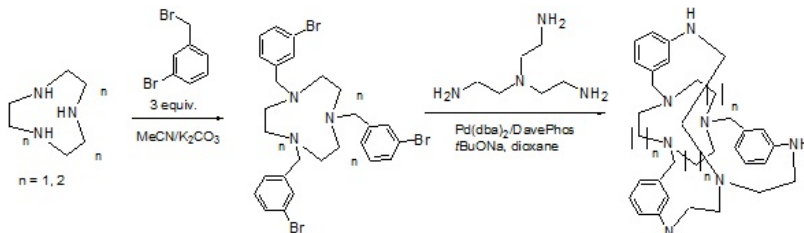


Полученные соединения введены в реакции палладий-катализируемой макроциклизации с рядом оксадиаминов, при этом показано, что наилучшие выходы целевых макробициклов получаются при использовании DavePhos в качестве лиганда. С помощью флуоресцентной спектроскопии в ацетонитриле исследовано связывание данными криптандами катионов ряда металлов: Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Sr(III), Mn(II), Fe(II),

Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II), Ag(I), Hg(II), Pb(II), Y(III), Ga(III), In(III). Показано, что большинство синтезированных криптандов селективно гасят флуоресценцию в присутствии Cu(II) и Al(III).



Модификация ТАЦН и ТАЦД тремя бромбензильными группами проходит практически с количественным выходом, при условии использования точного количества реагентов и постепенного добавления алкилирующего агента во избежание кватернизации атома азота. Последующая Pd(0)-катализируемая макроциклизация с использованием трис(2-аминоэтил)амина приводит к образованию интересных полициклических криптандов, которые в дальнейшем могут быть легко модифицированы дансильными флуорофорами.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-00813.

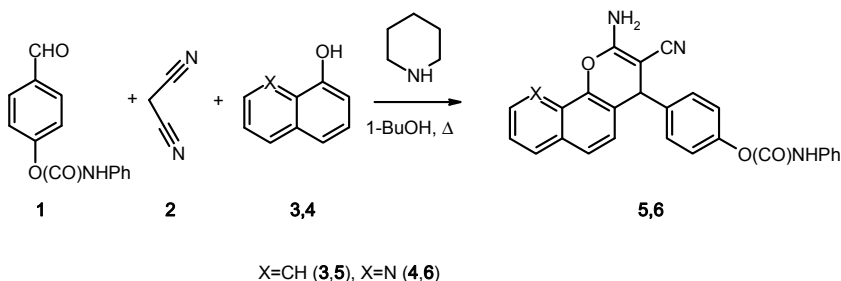
ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ХРОМЕНОВ С КАРБАМАТНОЙ ГРУППОЙ И ИХ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ

Е. А. Шустова, А. В. Великородов

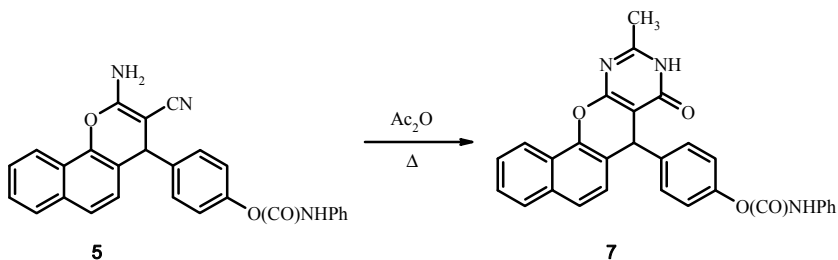
*Астраханский государственный университет,
Российская Федерация, 414000, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1
e-mail: avelikorodov@mail.ru*

В развитие исследований по синтезу новых производных хромена с карбаматной функцией [1; 2] нами изучены трехкомпонентные конденсации фенол N-(4-формилфенил)карбамата (**1**) с малонитрилом (**2**), 1-нафтолом (**3**), а также 8-гидроксихинолином (**4**). Процесс осуществляли кипячением эквимолярной смеси реагентов в 1-бутаноле в присутствии пиперидина в течение 8 ч.

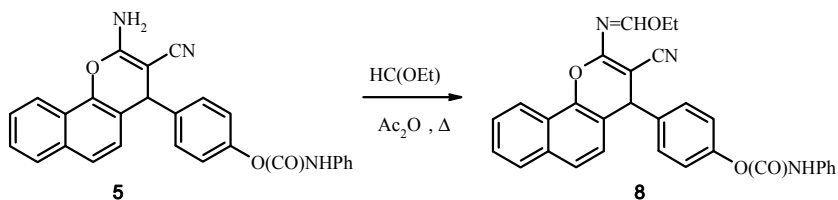
На основании изучения структуры продуктов реакции методами ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии установлено, что реакции приводят к получению 4-(2-амино-3-циано-4*H*-бензо[*h*]хромен-4-ил)фенил N-фенилкарбамата (**5**) и 4-(2-амино-3-циано-4*H*-пирано[3,2-*h*]хинолин-4-ил)фенил N-фенилкарбамата (**6**) с выходами 85–88 %.



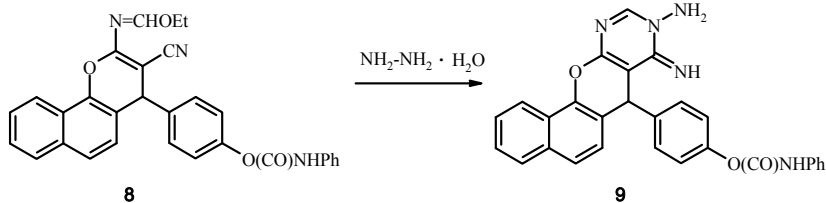
Кипячением 4-(2-амино-3-циано-4*H*-бензо[*h*]хромен-4-ил)фенил N-фенилкарбамата (**5**) с уксусным ангидридом получен 4-(10-метил-8-оксо-8,9-дигидро-7*H*-бензо[7,8]хромено[2,3-*d*]пиримидин-7-ил)фенил N-фенилкарбамат (**7**) с выходом 47 %.



Взаимодействием хромена **5** с этилортоформиатом в уксусном ангидриде получен соответствующий имин **8**.



При взаимодействии имина **8** с гидразин-гидратом в этаноле при комнатной температуре получен 4-(9-амино-8-имино-7,9-дигидро-8*H*-бензо[7,8]хромено[2,3-*d*]пиримидин-7-ил)фенил *N*-фенилкарбамат (**9**) с выходом 68 %.



Строение соединений **7–9** подтверждено методами ИК, ЯМР 1H спектроскопии и элементарным анализом.

Работа выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, грант № 115021010181.

Литература

1. Великородов А.В., Имашева Н.М. // Журн. орган. химии. 2008, 44, 9, 1389–1392.
2. Великородов А.В., Ионова В.А., Мелентьева Е.А., Степкина Н.Н., Старикова А.А. // Журн. орган. химии. 2014, 50, 8, 1131–1135.

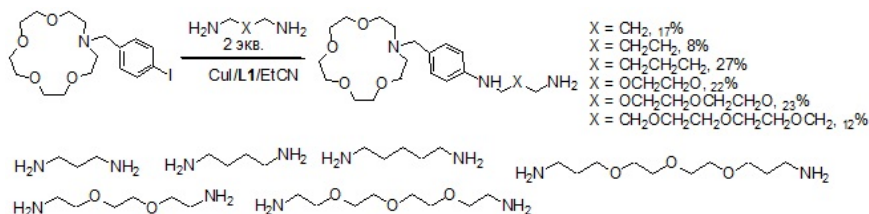
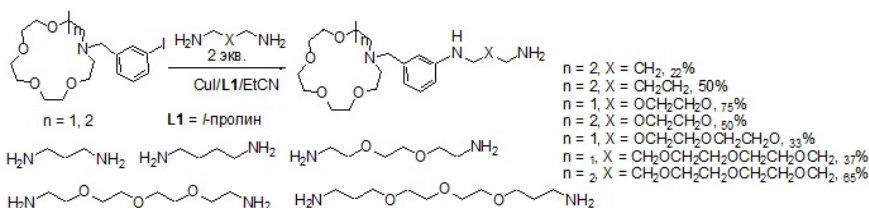
СИНТЕЗ ОКСАДИАМИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЗАКРАУН-ЭФИРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Cu(I)- КАТАЛИЗИРУЕМОГО АМИНИРОВАНИЯ

А. А. Якушев¹, М. В. Анохин², А. Д. Аверин^{1,2}, И. П. Белецкая^{1,2}

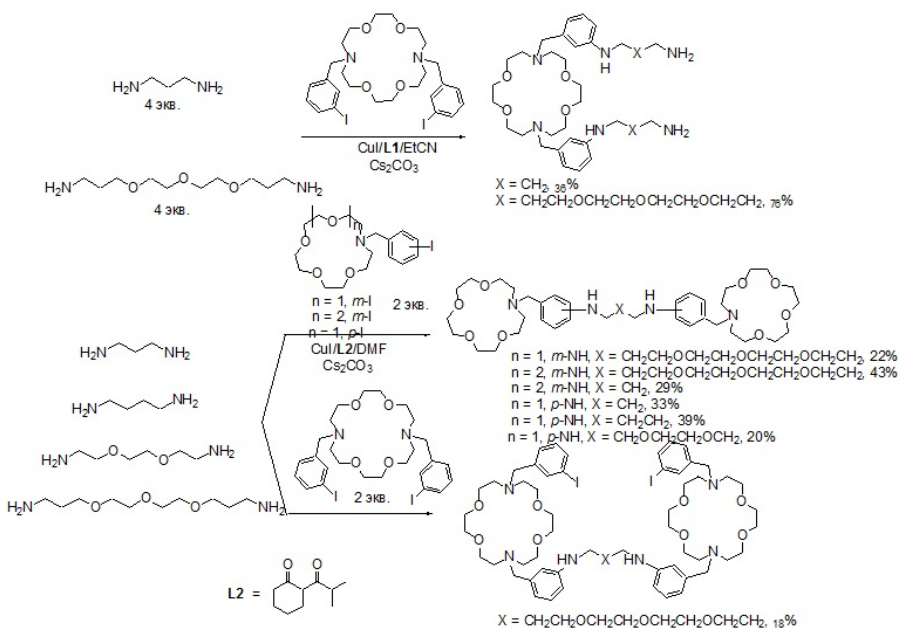
¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинские Горы, 1–3
e-mail: longhauler@yandex.ru

Cu(I)-катализируемое аминирование арилгалогенидов является удобным методом модификации макроциклических соединений. Изучена возможность каталитического образования диамино- и оксидиаминопроизводных азакраун-эфиров, показано, что наилучшей каталитической системой является CuI/l-пролин/EtCN (10/20 мол.%), при этом выходы в случае использования 3-иодбензил замещенных азакраун-эфиров достигают 75 %, в то время как для изомерных 4-иодбензил замещенных производных они заметно ниже. В данных реакциях требуется применение 2 экв. диаминов для подавления реакции *N,N'*-диарилирования.



Показана возможность получения бис(диамино)производных диазакраун-эфиров при использовании *N,N'*-ди(3-иодбензил) замещенного диаза-18-краун-6 в тех же каталитических условиях, при введении в реакцию 4 экв. диаминов. С другой стороны, взаимодействие 2 экв. иодбензил замещенных азакраун-эфиров с диаминами при катализе CuI/2-(изобутирил)циклогексанон/DMF дает возможность синтезировать бис(азакраун)производные диаминов. Продемонстрирована возможность введения в данную реакцию и *N,N'*-ди(3-иодбензил) замещенного диаза-18-краун-6, однако в данном случае реакция осложняется образованием побочных соединений из-за большого числа реакционных центров в реагентах.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00796.

Литература

1. Yakushev A.A., Averin A.D., Anokhin M.V., Maloshitskaya O.A., Lamaty F., Beletskaya I.P. // *Macroheterocycles*. 2014, 7, 4, 358–364.

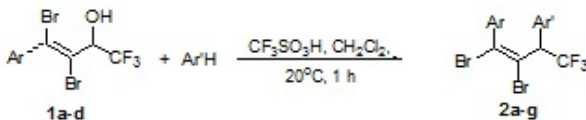
REACTIONS OF 1-(TRIFLUOROMETHYL)-2,3-DIBROMO- ALLYL ALCOHOLS WITH ARENES

A. N. Kazakova

*Saint Petersburg State University,
Russian Federation, 198504, Saint Petersburg, Petrodvorets, Universitetskii pr. 26,
e-mail: a-kazakova@inbox.ru*

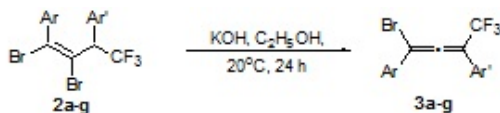
Fluoroorganic compounds are of great importance in chemistry, biology and medicine. They exhibit a wide range of biological activities, and used for preparation of new materials and substances.

In this paper we studied the reactions of 3,4-dibromo-1,1,1-trifluoroarylbut-3-en-2-ols **1a-d** with arenes in $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. ^1H , ^{13}C , ^{19}F . The *Z*-configuration of the compounds was confirmed by **2a-g** HH, HF-NOESY NMR.



Ar = Ph (**1a**), 4-MeC₆H₄ (**1b**), 4-ClC₆H₄ (**1c**), 4-BrC₆H₄ (**1d**); Ar = Ph, Ar' = 3,4-Me₂C₆H₃ (**2a**, 84%); Ar = Ph, Ar' = 2,4-Me₂C₆H₃ (**2b**, 77%); Ar = Ph, Ar' = 2,5-Me₂C₆H₃ (**2c**, 77%); Ar = Ph, Ar' = 2,4,5-Me₃C₆H₂ (**2d**, 87%); Ar = 4-MeC₆H₄, Ar' = 2,4-Me₂C₆H₃ (**2e**, 54%); Ar = 4-ClC₆H₄, Ar' = 2,4-Me₂C₆H₃ (**2f**, 70%); Ar = 4-BrC₆H₄, Ar' = 2,4-Me₂C₆H₃ (**2g**, 79%).

Dibromo-alkenes **2a-g** with alcoholic potassium hydroxide gave alkenes **3a-g** with a yield of 30–60 %.



Ar = Ph, Ar' = 3,4-Me₂C₆H₃ (**3a**); Ar = Ph, Ar' = 2,4-Me₂C₆H₃ (**3b**); Ar = Ph, Ar' = 2,5-Me₂C₆H₃ (**3c**); Ar = Ph, Ar' = 2,4,5-Me₃C₆H₂ (**3d**); Ar = 4-MeC₆H₄, Ar' = 2,4-Me₂C₆H₃ (**3e**); Ar = 4-ClC₆H₄, Ar' = 2,4-Me₂C₆H₃ (**3f**); Ar = 4-BrC₆H₄, Ar' = 2,4-Me₂C₆H₃ (**3g**).

This work was supported by the grant № 12.50.1558.2013 «New methods of organic synthesis based on electrophilic activation of alkenes and alkynes» (postdoctoral program of Saint Petersburg State University).

REACTIONS OF DIMETHYL 2-CHLORO-ETHYNYLPHOSPHONATE WITH TETRAZOL-5-ONES

N. I. Svintsitskaya,¹ A. V. Dogadina,² R. E. Trifonov¹

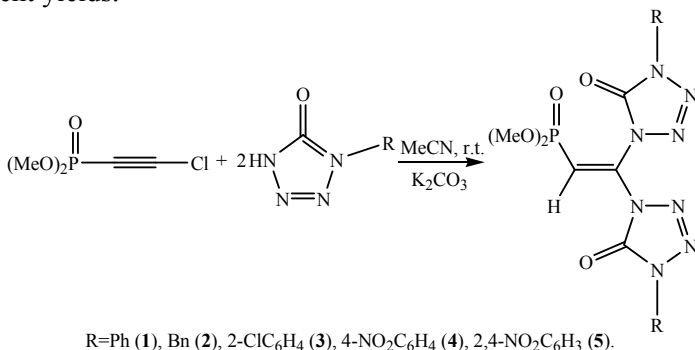
¹*Institute of Chemistry, St. Petersburg State University,
Russian Federation, 198504, St. Petersburg, Universitetskii pr., 26*

²*St. Petersburg State Technological Institute,
Russian Federation, 190013, St. Petersburg, Moskovskii pr., 26*

e-mail: nsvincickaya@mail.ru

2-Chloroethynylphosphonic acid esters are highly reactive compounds [1]. Addition of various nucleophiles to activated triple bond in these compounds proceeds via intermediate substitution of the chlorine atom followed by attachment of the second molecule of the nucleophile to afford geminally disubstituted alkenephosphonates [2]. At the same time, recently it has been shown that 2-chloroethynylphosphonates react with tetrazole-5-thiones in a protic solvents in the presence of basic catalyst to give vicinally disubstituted alkenephosphonates [3].

We found that the reactions of dimethyl 2-chloroethynylphosphonate with tetrazol-5-ones having two nucleophilic center – NH and carbonyl groups – occur readily under mild conditions in acetonitrile in the presence of K₂CO₃ as a catalyst. The reaction proceeds through the substitution of chlorine atom with tetrazole moiety and subsequent addition of a second tetrazole molecule to give novel geminally disubstituted alkenephosphonates, dimethyl {2,2-bis[4-R-5-oxo-4,5-dihydro-1H-tetrazol-1-yl]ethenylphosphonates **1–5** in good to excellent yields.



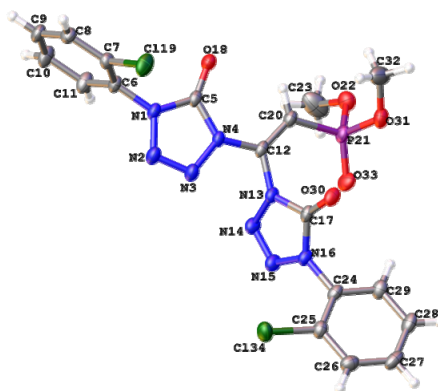


Fig. Crystal structure of compound **3** (SHELXTL/ORTEP)

Structure of the compounds obtained was confirmed by IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR spectroscopy, mass-spectrometry and single-crystal X-ray diffraction analysis (fig.).

This work was financially supported by St. Petersburg State University under Postdoctoral Grant no. 12.50.1567.2013.

References

1. Petrov A.A., Dogadina A.V., Ionin B.I., Garibina V.A., Leonov A.A. // Russ. Chem. Rev. 1983, 52, 11, 1030–1035.
2. Garibina V.A., Leonov A.A., Dogadina A.V., Ionin B.I., Petrov A.A. // J. Gen. Chem USSR (Engl. Transl.). 1987, 57, 1321.
3. Erkhitueva E.B., Dogadina A.V., Khranchihin A.V., Ionin B.I. // Tetrahedron Lett. 2013, 54, 38, 5174–5177.

СЕКЦИЯ
**«ФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ»**

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА С БИДЕНТАНТНЫМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

И. А. Бабенко, А. И. Вильмс

*Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1
e-mail: legatt112@yandex.ru*

Кроме монодентатных N-донорных стабилизирующих лигандов, к которым относятся различные замещенные пирролы и их производные, немалый интерес среди исследователей каталитических систем (КС) вызывают бидентантные N-донорные стабилизирующие лиганды «Брукхардовского» типа, содержащие диазобутадиеновый фрагмент ($-N=C-C=N-$) [1]. Упоминаний же о применении подобных лигандов в исследованиях на хромовых КС в литературе очень мало [2]. Однако несмотря на то что такие лиганды известны в первую очередь как лиганды для процессов полимеризации, было бы интересно оценить их роль в реакции олигомеризации в присутствии хромовых катализаторов.

Исследования проводились на КС типа $Cr(EN)_3-AlR_3-L$, где AlR_3 – триэтилалюминия (ТЭА); L – 2,2'-бипиридил (bipy), 1,10-фенантролин (Then), 1,4-бисциклогексилдiazобутодиен-1,3 (1,4CyDABD) в различных интервалах температур от 60 до 80 °С, давлений от 0,2 до 0,3 МПа и мольных соотношений Al : Cr и L : Cr.

По результатам проведенных исследований отмечено, что:

- среди использованных лигандов наилучшие показатели по активности КС проявил 1,4-CyDABD при $T = 80\text{ °C}$ и $P = 0,3\text{ МПа}$;
- во всех случаях наблюдается практически равное соотношение продуктов ди-, три- и полимеризации этилена;
- варьирование мольных соотношений практически не оказывает влияния на поведение КС.

Литература

1. Ittel S.D., Johnson L.K. // Chem. Rev. 2000, 100, 4, 1169–1203.
2. Dixon J.T., Green M.J., Hess F.M., Morgan D.H. // J. of Organometallic Chemistry. 2004, 689, 23, 3641–3668.

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ НА ХРОМ-ПИРРОЛЬНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

И. А. Бабенко, А. И. Вильмс

*Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1
e-mail: legatt112@yandex.ru*

Комплексные соединения хрома являются высокоэффективными катализаторами селективной олигомеризации этилена в высшие альфа-олефины. Ранее нами были изучены каталитические системы (КС) с N-донорным стабилизирующим лигандом пиррольного ряда – 2,5-DMP [1]. Позднее проведены исследования, в которых в качестве стабилизирующего лиганда использовался менее основной и более компактный лиганд – PyH [2]. Учитывая имеющиеся в литературе данные о проведении реакций олиго- и полимеризации этилена при малых давлениях [3], была поставлена задача по изучению влияния природы N-донорных стабилизирующих лигандов пиррольного ряда на поведение КС в мягких условиях.

Исследования проводились на КС типа Cr(EH)₃-AlR₃-L-M, где AlR₃ – триэтилалюминия (ТЭА); L-пиррол (PyH), N-метилпиррол (N-MePy), N-винил-2-фенилпиррол (N-V-2-PhPy) и 2-фенилпиррол (2-PhPy) в различных интервалах температур от 60 до 80 °С, давлений от 0,2 до 0,3 МПа.

В результате проведенных исследований получены следующие экспериментальные данные:

- КС с N-замещенными пирролами проявили себя практически так же, как и «безлигандные» КС;
- наиболее селективной из всех изученных систем является КС, в которой в качестве стабилизирующего лиганда использовался незамещенный пиррол.

Литература

1. Хасбиуллин И.И., Белов Г.П., Харлампида Х.Э., Вильмс А.И. // Нефтехимия. 2011, 51, 6, 450–455.
2. Вильмс, А.И., Бабенко И.А., Белов Г.П. // Нефтехимия. 2014, 54, 2, 131–135.
3. Zhang J. W., Li B. G., Fan H., Zhu S. P. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Sci. 2007, 45, 3562–3569.

**СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭФИРПОЛИОЛА
И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ
МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ БИПОЛЯРНЫХ
МЕМБРАН**

**А. В. Беспалов, С. В. Утин, Д. А. Бондарев,
В. И. Заболоцкий, В. Д. Стрелков**

*Кубанский государственный университет,
Российская Федерация, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
e-mail: bespalov-alex@mail.ru*

В настоящее время электродиализные процессы с использованием биполярных мембран находят все более широкое применение. Промышленно производимые биполярные мембраны не всегда удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям, вследствие чего актуальной задачей является получение модифицированных мембран с улучшенными электрохимическими характеристиками. Одним из перспективных способов улучшения электрохимических свойств биполярных мембран является их модифицирование при помощи высокомолекулярных соединений, имеющих в своем составе функциональные группы, способные ускорять реакцию диссоциации воды на биполярной границе.

Целью данной работы было получение модификаторов для биполярных ионообменных мембран на основе функциональных производных гиперразветвленного полиэфирполиола Boltorn H20, а также исследование электрохимических характеристик мембран, полученных с добавлением данных модификаторов.

Введение карбоксильных групп в состав исследуемого полиэфирполиола осуществляли при помощи реакции ацилирования гидроксильных групп ангидридом фталевой кислоты. Исследование полученных продуктов при помощи методов ИК и ЯМР ^1H спектроскопии, а также потенциометрического титрования позволило установить, что в процессе реакции ацилированию подвергаются шесть гидроксильных групп из шестнадцати возможных, содержащихся в молекуле Boltorn H20. В результате проведенных исследований также было установлено, что использование полу-

ченного карбоксилированного производного в качестве модифицирующей добавки позволяет снижать напряжение на биполярных мембранах в процессе электродиализа и, таким образом, улучшать их электрохимические характеристики.

Еще более эффективными модификаторами оказались производные Voltorn H20, содержащие в своем составе фосфорнокислые группы. Получение фосфорилированных полиэфирполиолов осуществляли при помощи реакции с хлороксидом фосфора. В результате изучения полученных производных при помощи ЯМР ^{31}P спектроскопии было установлено, что в структуре фосфорилированного полиэфирполиола присутствуют атомы фосфора с различным окружением, на что указывает появление нескольких уширенных сигналов в области от +0,5 до -6 м.д. Причиной этого факта, по всей видимости, является возможность одновременного присоединения молекулы хлороксида фосфора к двум или трем гидроксильным группам, находящимся в составе как одной, так и двух различных молекул исходного сверхразветвленного полимера. В последнем случае данный процесс приводит к сшивке отдельных молекул полиэфирполиола посредством образования межмолекулярных мостиковых фрагментов -O-P-O-.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что функциональные производные гиперразветвленного полиэфирполиола Voltorn H20 позволяют существенно улучшать электрохимические свойства биполярных ионообменных мембран, при этом наибольший эффект наблюдается при использовании фосфорилированного полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 14-08-31528 мол_а.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ NaOH И KOH В DMSO И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С МОЛЕКУЛОЙ ВОДЫ

А. С. Бобков, Н. Н. Литвинцев

*Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1*

Активность суперосновных систем типа MOH/DMSO сильно зависит от природы катиона щелочного металла. В суперосновных реакциях наиболее успешно используется каталитическая пара KOH/DMSO, в то время как использование NaOH/DMSO приводит к незначительным выходам, либо реакция не идет вовсе.

В рамках метода MP2/6–311++G**//B3LYP/6–31+G* с учетом сольватационных эффектов в приближении поляризуемого диэлектрического континуума PCM исследовано последовательное присоединение молекул DMSO к недиссоциированному гидроксиду калия и проведено сравнение с аналогичными комплексами для NaOH. Показано, что ближайшее сольватное окружение для недиссоциированного гидроксида калия включает пять молекул DMSO и образует октаэдр (рис.), а для гидроксида натрия включает четыре молекулы DMSO и образует четырехугольную пирамиду.

Энтальпии образования наиболее стабильных комплексов с одной молекулой DMSO для катионов натрия -7,6 ккал/моль и калия -6,4 ккал/моль близки. С присоединением каждой последующей молекулы DMSO устойчивость комплексов MOH·*n*DMSO увеличивается, причем комплексы с катионом натрия оказываются более устойчивыми. При наращивании сольватной оболочки до трех молекул DMSO отталкивание между молекулами растворителя возрастает, и максимальное значение 4,8 ккал/моль получено для KOH·3DMSO, тогда как в комплексе KOH·4DMSO данная величина уменьшается практически до нуля. В комплексах с заполненным ближайшим сольватным окружением гидроксида щелочного металла, между молекулами растворителя появляется связывание, так в KOH·5DMSO эта величина составляет 5,0 ккал/моль и в NaOH·4DMSO 9,0 ккал/моль.

Образование комплекса KOH·5DMSO приводит к увеличению длины связи K–OH относительно изолированной молекулы щелочи на 0,454 Å, и образованию сольватно–разрыхленной ионной пары. Такая же сольватно–разрыхленная ионная пара характерна

для комплекса $\text{NaOH}\cdot 4\text{DMSO}$, но увеличение длины связи $\text{Na}-\text{OH}$ несколько меньше ($0,305 \text{ \AA}$). Специфические взаимодействия с молекулами растворителя обеспечивают разрыхление связи $\text{M}-\text{OH}$ и, соответственно, повышение активности основания, более выраженное для гидроксида калия.

В суперосновной среде, в реакционной системе практически всегда присутствуют молекулы воды, которые образуются или в ходе реакции, или содержатся в исходной щелочи. Нами была рассмотрена возможность встраивания молекулы воды в ближайшее сольватное окружение гидроксидов калия и натрия, представленных комплексами $\text{KOH}\cdot 5\text{DMSO}$ и $\text{NaOH}\cdot 4\text{DMSO}$ по пространственно менее затрудненным граням и ребрам октаэдрического окружения катиона калия (рис.) и четырехугольной пирамиды катиона натрия. При оптимизации рассмотренных структур было получено пять устойчивых комплексов $\text{KOH}\cdot 5\text{DMSO}\cdot \text{H}_2\text{O}$ и четыре $\text{NaOH}\cdot 4\text{DMSO}\cdot \text{H}_2\text{O}$.

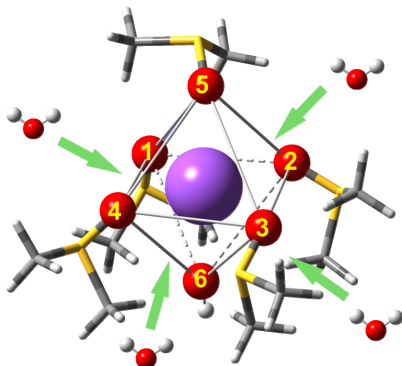


Рис. Внедрение молекулы воды в комплекс $\text{KOH}\cdot 5\text{DMSO}$

Показано, что в рассмотренных комплексах с гидроксидом калия молекула воды остается на периферии, не вытесняя из пентасольватного окружения катиона калия молекулы DMSO , как это наблюдается в комплексах с гидроксидом натрия. При этом молекула воды оказывается более прочно связанной с KOH (от $9,3$ до $11,5$ ккал/моль), чем молекула диметилсульфоксида ($7,2$ ккал/моль).

Работа выполнена под руководством д.х.н., проф. Н.М. Витковской в рамках проектной части государственного задания № 4.1504.2014/К Минобрнауки РФ и при поддержке гранта РФФИ № 15-03-03880 а.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПУРИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛО-УГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА

Д. А. Вишенкова, Е. И. Короткова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Российская Федерация, 634050, г. Томск, просп. Ленина, 30
e-mail: vishenkova_darya@mail.ru*

Азотистые основания (пурины и пиримидины) присутствуют во всех без исключения живых клетках, выполняя целый ряд ключевых функций, являются исходными структурными элементами ДНК и РНК, играющих основную роль в сохранении и реализации генетической информации.

В данной работе проводилось исследование электрохимических свойств пуриновых оснований – аденина и гуанина. Изучение электрохимического поведения азотистых оснований имеет прямое отношение к электрохимии ДНК и её электроаналитическому определению.

В работе использовались растворы, приготовленные из х.ч. (99 %) аденина и гуанина (Санкт-Петербург, «Chemical line»). Аденин готовили растворением его навески $0,0135 \pm 0,0002$ г в 10 мл бидистиллированной воды при постоянном нагревании. Исходя из того что гуанин плохо растворим в эфире, спирте, аммиачных и нейтральных растворах, нерастворим в воде, но хорошо растворим в кислотах и щелочах раствор гуанина готовили растворением его навески $0,0151 \pm 0,0002$ г в 10 мл 0,1М раствора NaOH.

Вольтамперные кривые регистрировали с помощью вольтамперометрического анализатора ТА-2 (ООО «Томьаналит», Томск). Измерения выполнялись в трехэлектродной электрохимической ячейке, в которой индикаторным электродом выступал стеклоуглеродный электрод (СУЭ), в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовались хлорид серебряные электроды.

Электрохимические свойства аденина и гуанина исследовались методами циклической и анодной вольтамперометрии с постоянно-токовой разверткой потенциала с дифференцированием. Для изучения предельных токов электроокисления пуриновых оснований на СУЭ рассматривали зависимости величины тока и по-

тенциала окисления аденина и гуанина от: рН фонового электролита (1,65; 4,01; 6,86; 9,18; 12), потенциала и времени накопления, скорости развёртки потенциала, которую варьировали в диапазоне от 10 до 300 мВ/с.

По результатам проведённых исследований были выбраны оптимальные условия для определения гуанина и аденина, при которых выполнялось их дальнейшее детектирование при совместном присутствии в растворе (рис.).

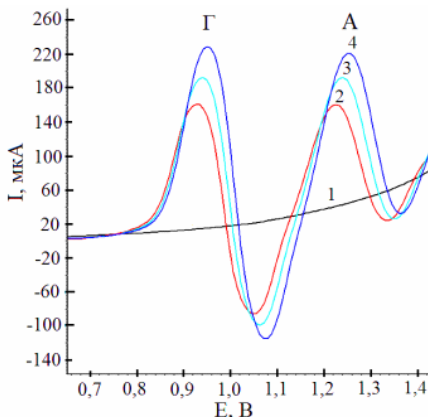


Рис. Вольтамперограмма окисления Г и А на СУЭ при их совместном присутствии в растворе: 1 – фоновая кривая, 2 – Г и А $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; 3 – Г и А $4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; 4 – Г и А $6,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; рН = 6,86, W=180 мВ/с

При оптимизированных условиях получена линейная зависимость в диапазоне концентраций для Г от $2,0 \cdot 10^{-7}$ до $3,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ ($R^2 = 0,9966$) и от $6,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ($R^2 = 0,9987$), для аденина от $3,0 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³ до $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ($R^2 = 0,996$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» и гранта РФФИ «Мой первый грант» № 14-03-31562.

СТРОЕНИЕ 5-ФЕНИЛ-3-(3-МЕТОКСИ-4-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН)-3Н-ФУРАН-2-ОНА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

О. А. Гасанова, В. В. Чадина, В. Н. Целуйкин, О. Г. Неверная,
Г. В. Целуйкина, В. Р. Савицкий

*Энгельский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета
им. Ю. А. Гагарина,
Российская Федерация, 413100, г. Энгельс, пл. Свободы, 17
e-mail: lerchikk2002@mail.ru*

Цель работы – проанализировать строение молекулы 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-она и исследовать свойства электрохимических покрытий на основе Сг, полученных из электролита с добавкой данного вещества. Ранее рассматривались возможные варианты образования комплексов изучаемого фуранона с ионами Сг(III) и проводили квантово-химические расчеты зарядов на атомах молекулы. С помощью расширенных возможностей программного пакета МОРАС мы дополнительно рассчитали размеры и значения двугранных углов (рис., табл.).

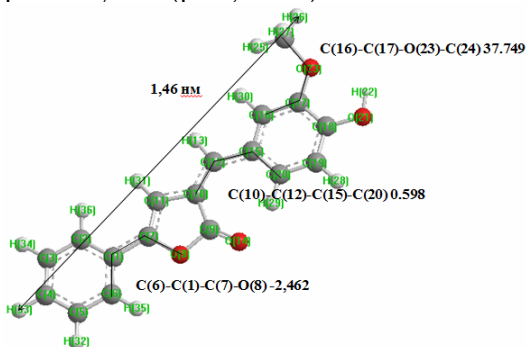


Рис. Трехмерная модель
5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-она

5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-он может быть использован в качестве компонента электролитов хромирования на основе Сг(III). Рассчитав некоторые параметры исследуемой молекулы, мы постарались сделать определенные

выводы о том, что его применение должно привести к улучшению функциональных свойств гальванических хромовых покрытий за счет пространственного строения. В частности, он может выступать в качестве комплексообразователя и образовывать хелатные комплексы с ионами хрома. Разряд ионов из комплексных электролитов протекает быстрее и способствует формированию плотных мелкокристаллических покрытий. Максимальный размер молекулы составляет приблизительно 14,6 нм. Можно рассчитывать на то, что молекула фуранона в нанометровом масштабе будет задавать покрытиям новые свойства.

Таблица

Размеры и значения двугранных углов в молекуле
5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксibenзилиден)-3Н-фуран-2-она

Atoms	Actual
□ C(4),O(23)	12.562
□ O(21),H(33)	14.143
□ H(26),H(33)	14.577
□ C(6)-C(1)-C(7)-O(8)	-2.462
□ C(10)-C(12)-C(15)-C(20)	0.598
□ C(16)-C(17)-O(23)-C(24)	37.749

Значения двугранных углов в изучаемом 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксibenзилиден)-3Н-фуран-2-оне близки к нулю, на основании чего можно сделать вывод, что молекула плоская. На 37–38° от этой плоскости отстоит лишь метоксигруппа в арилиде-новом фрагменте.

Установлено, что введение в электролит раствора 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксibenзилиден)-3Н-фуран-2-она в этиловом спирте приводит к снижению коэффициента трения скольжения покрытий в 1,3–1,4 раза. Кроме того, выявлено, что коррозионная стойкость гальванических покрытий на основе хрома, полученных в присутствии 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксibenзилиден)-3Н-фуран-2-она, возрастает в 1,5 раза. Данный эффект можно объяснить тем, что обеспечивается равномерное распределение коррозионного тока между центрами, препятствующими его распространению.

Учитывая положительное влияние на функциональные свойства хромовых покрытий, стоит задуматься о внедрении 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксibenзилиден)-3Н-фуран-2-она и его аналогов в качестве органических добавок в электролиты хромирования.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ
НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $Me_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$
(Ln= Pr, Nd, Sm; Me= Sr, Ba)**

**К. М. Дерябина, Л. В. Зубаткина,
Н. Е. Волкова, Л. Я. Гаврилова**

*Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: deryabina.ksenia@yandex.ru*

Сложные оксиды на основе РЗЭ и 3d-переходных металлов с перовскитоподобной структурой привлекают внимание исследователей как перспективные материалы для использования в электрохимических устройствах, таких как электроды в высоко- и средне-температурных топливных элементах, кислородпроводящие мембраны, катализаторы дожигания выхлопных газов. Для эксплуатации этих соединений необходимо знать условия их получения, границы существования, кристаллическую структуру, на формирование которой существенное влияние оказывает содержание кислорода. Поэтому целью настоящей работы является исследование кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии индивидуальных соединений, образующихся в системах $Me_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ (Ln= Pr, Nd, Sm; Me= Sr, Ba).

Синтез образцов проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 25–1100 °С) на воздухе. Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методами прямого восстановления образцов в токе водорода и йодометрического титрования.

Согласно данным РФА сложные оксиды $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ образуются в интервале составов $0 \leq x \leq 0,50$ и $0,85 \leq x \leq 1,00$. Кристаллическая структура незамещенного феррита стронция $SrFeO_{3-\delta}$

удовлетворительно описывается в тетрагональной ячейке (пр.гр. $I4/mmm$), а твердых растворов на его основе $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ ($0,1 \leq x \leq 0,50$) – в кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). Рентгенограммы образцов $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ ($0,85 \leq x \leq 1,0$), подобно недопированному $SmFeO_{3-\delta}$, были обработаны в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. $Pbnm$).

Однофазные образцы $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ ($Ln = Pr, Nd$) образуются на воздухе в интервале составов $0,3 \leq x \leq 0,4$, тогда как для $Ln = Sm$ существует единственное соединение с $x = 0,375$. Рентгенограммы всех однофазных оксидов $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ были проиндексированы в рамках кубической ячейки пространственной группы $Pm\bar{3}m$.

Показано, что параметры элементарной ячейки для $Me_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$; $Me = Sr, Ba$) растут с увеличением концентрации атомов щелочноземельного металла и увеличением радиуса РЗЭ в оксидах, что связано с размерными факторами.

Получены зависимости кислородной нестехиометрии $Me_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$; $Me = Sr, Ba$) $0,0 \leq x \leq 0,50$ от температуры на воздухе. Согласно термогравиметрическим данным обмен кислородом между газовой фазой и образцами начинается на воздухе при температуре выше $400^\circ C$.

Установлено, что величина содержания кислорода увеличивается с уменьшением температуры и ростом содержания и радиуса РЗЭ в образцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 а.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В 5 И 6 ПОЛОЖЕНИЯХ НА ОТНОСИТЕЛЬНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ АНИОНОВ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

М. Г. Ильина¹, Э. М. Хамитов²

¹Башкирский государственный университет,
Российская Федерация, 450074, г. Уфа, ул. З. Валиди, 32

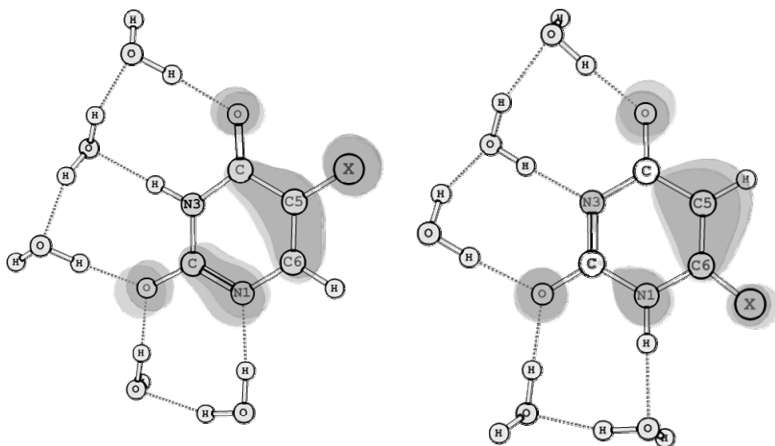
²Уфимский институт химии РАН,
Российская Федерация, 450054, г. Уфа, просп. Октября, 71
e-mail: margarita.kondrova@yandex.ru

Установлено, что встраивание в цепочку ДНК производных урацила может приводить к серьезным нарушениям – мутациям. Одной из причин возникновения мутаций принято считать образование анионных форм урацилов. Известно, что относительная устойчивость анионов сильно зависит от природы заместителей.

Были проведены квантово-химические расчеты для 5,6-замещенных анионов урацилов на уровне DFT с использованием функционала TPSS в сочетании с базисным набором тройного валентного расщепления 6–311+G(d, p). Также проведен анализ атомных орбиталей всех исследуемых молекул и идентифицированы верхние занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) (рис.). На основании формы ВЗМО был проведен NBO-анализ на том же уровне теории, чтобы оценить величину донорно-акцепторного взаимодействия заместителей в производных урацила. В качестве тестового набора соединений выбраны CIU, FU, MeU и OHU, в которых заместители располагали сначала в 5, затем в 6 положении (табл.).

Таблица
Энергия донорно-акцепторных взаимодействий
заместителей в производных урацила

Молекула	N1	N3	Молекула	N1	N3
5 CIU	9,39	10,29	6 CIU	12,65	14,04
5 FU	14,87	15,59	6 FU	17,02	16,76
5 MeU	10,37	10,92	6 MeU	12,85	13,74
5 OHU	25,27	30,11	6 OHU	30,1	31,57



где X= Cl, F, CH₃, OH.

Рис. Верхние занятые молекулярные орбитали анионов N1 и N3 для производных урацила

Таким образом, установлено, что:

- 1) находясь в 6 положении, заместитель оказывает влияние сильнее, чем когда находится в 5 положении;
- 2) в анионе N3 заместитель оказывает влияние значительно, чем в анионе N1;
- 3) можно установить следующий ряд относительной устойчивости производных в зависимости от заместителей Cl < CH₃ < F < OH.

Работа выполнена при поддержке проекта №4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности.

ПОЛУЧЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИОБАТОВ ВИСМУТА, ЗАМЕЩЕННЫХ ЛАНТАНОМ

А. Д. Казанцева, Ю. В. Емельянова, Е. С. Буянова

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, просп. Мира, 19
e-mail: alisa_kazantseva@rambler.ru

Изучение сложных оксидов на базе Vi_2O_3 , проявляющих интереснейшие электропроводящие, каталитические, магнитные свойства, является перспективным как с точки зрения фундаментальной, так и прикладной науки. Заявленные ниобаты висмута являются логичным продолжением исследований допированного Vi_2O_3 , и призваны получить стабильные высокопроводящие кислородные ионики со структурой δ - Vi_2O_3 .

Образцы твердых растворов состава $\text{Vi}_7\text{Nb}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_{15,5-x}$ ($x=0,05$ – $0,3$, $\Delta x=0,05$; $x=0,3$ – $1,0$, $\Delta x=0,1$) синтезированы по стандартной керамической технологии. Аттестацию порошкообразных образцов проводили с помощью РФА, по результатам было установлено, что все образцы однофазны, т.е. область исследованных концентраций находится внутри области гомогенности твердых растворов. Обнаружено, что образцы имеют кубическую структуру флюорита. В соответствии с результатами РФА расчет параметров элементарной ячейки осуществляли в кубической установке (Пр.гр. $Fm\bar{3}m$).

Дальнейшую аттестацию проводили методом растровой электронной микроскопии. По общим видам поверхностей и скола таблетки для $\text{Vi}_7\text{Nb}_{1,7}\text{La}_{0,3}\text{O}_{15,2}$, видно, что образцы пористые, однофазные, межзеренная область чистая, контрастность определяется топографией. На рис. представлено изображение поверхности и скола керамического брикета, показывающее формирование плотной гомогенной керамики. Размер частиц порошков лежит в пределах 1–10 мкм. При формировании керамики размер зерен существенно не увеличивается, отклонения в составе зерен не наблюдаются.

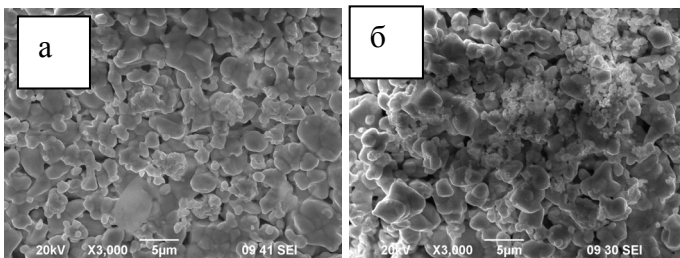


Рис. Микроизображения образца $\text{Bi}_7\text{Nb}_{1,7}\text{La}_{0,3}\text{O}_{15,2}$, полученные при съемке в отраженных электронах: а) поверхности таблетки; б) скола таблетки

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

В работе была проведена аттестация электропроводящих свойств $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_{15,5-x}$. Исследования температурной зависимости электропроводности проводили в интервале температур 850–300 °С в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии. Измерения осуществлялись двухконтактным методом с платиновыми электродами на предварительно подготовленных спеченных брикетах. Рассчитанные из импедансных измерений данные по общей электропроводности представлены в виде графиков температурной зависимости электропроводности. Общий вид температурных зависимостей электропроводности для изучаемых ниобатов висмута является типичным для ионных проводников, на зависимостях $\lg(\sigma) - 10^3/T$ исследованных соединений отсутствуют перегибы, что подтверждает отсутствие фазовых переходов.

Наилучшие значения электропроводности показали образцы $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_{15,5-x}$ при $x \geq 0,5$.

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

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АДсорбЦИОННОЙ ЕМКОСТИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

А. В. Косарев¹, Н. А. Стебенькова², А. М. Стебеньков²

¹Саратовский государственный технический университет им. Ю.А.Гагарина,
Российская Федерация, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77

²Волгоградский государственный технический университет,
Российская Федерация, 400006, г. Волгоград, ул. Дегтярева, 2
e-mail: aleteia@inbox.ru

Адсорбция в настоящее время является одним из наиболее эффективных и наиболее применимых методов очистки объектов окружающей среды от загрязнителей различной природы – неорганических ионов, органических соединений и т. д. Важную информацию о процессе адсорбции несет величина сорбционной емкости Γ_{∞} (моль/г), которая представляет собой предельную концентрацию адсорбата в фазе адсорбента.

Если считать, что в условиях предельной адсорбции все центры контакта «адсорбент» – «адсорбат», доступные по стерическим заняты полностью, и на одном центре адсорбции локализован только один ион адсорбата, то:

$$\Gamma_{\infty} = s \frac{dN_{ads}}{dm}$$

где s – фактор стереоселективности, представляющий собой долю площади поверхности, доступную для адсорбата при проникновении его сквозь поры адсорбента, N – количество центров адсорбции, доступных для адсорбата. Для оценки фактора стереоселективности нами рассмотрена феноменологическая модель формирования пористой структуры адсорбента. Рассмотрим сферу, пронизанную системой каналов-пор, в каждый из которых возможно проникновение молекулы адсорбата. Пусть плотность вероятности того, что канал будет иметь диаметр D , превышающий диаметр d частицы адсорбата на длине dh от поверхности, составит ρh .

Если частицы адсорбата связываются с каждым доступным адсорбционным центром, то максимальное количество их вещества, связанное с адсорбентом n_{∞} , составит:

$$n_{\infty} = \frac{D}{\Omega_{ads} N_A} \int_0^H p_h h dh$$

Тогда величина Γ_{∞} предельной адсорбции данного адсорбента по отношению к данному адсорбату, составит:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{sD}{\Omega_{ads} m N_A} \int_0^H p_h h dh$$

Анализ структуры алюмосиликатного адсорбента проводился нами в рамках квантовохимического подхода с применением программы HyperChem. В ее рамках построена молекулярная структура поверхности алюмосиликатного адсорбента (рис.).

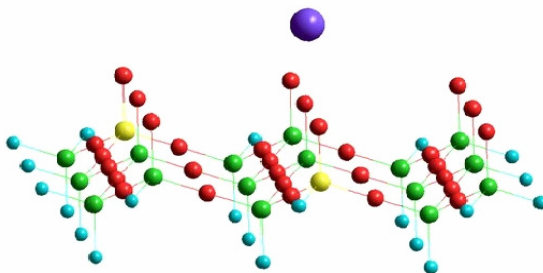


Рис. Молекулярная структура поверхности алюмосиликатного адсорбента

Настоящая работа актуальна для решения задач прикладной химии и промышленной экологии, связанных с оценкой адсорбционной активности природных и синтетических структур, а также продуктов их модификации.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ $\text{MeMoO}_4\text{-xMoO}_3$ (Me = Ca, Sr)

Е. А. Котенёва, Н. Н. Пестерева

*Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: kotenyovaelena@yandex.ru*

Целью работы было изучение специфики свойств ранее не исследовавшихся эвтектических композитов типа $\text{MeMoO}_4\text{-xMoO}_3$.

Ранее нами обнаружено, что в ходе эксперимента MoO_3 самопроизвольно втягивается на внутреннюю поверхность молибдата вследствие различия поверхностной энергии фаз, образующих интерфейс ($\alpha \text{MoO}_3 \approx 6 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/см}^2 \ll \alpha \text{MeMoO}_4 \approx 50 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/см}^2$). Вследствие этого диск MeMoO_4 превращался в эвтектический композит ($\text{MeMoO}_4/\text{MoO}_3$), что подтвердили РФА и СЭМ-ЭДА.

Однако, описанный процесс осложнен сублимацией MoO_3 из дисков MoO_3 и образовавшегося композита. Для учета этого фактора провели многочисленные опыты по кинетике сублимации MoO_3 . Оказалось, что сублимационная потеря массы не превышает 0,2 % (600 °С, 24 ч) и не будет оказывать существенного влияния на результаты экспериментов.

В данной работе была изучена величина и характер общей проводимости MeMoO_4 и MoO_3 (Me=Ca, Sr) и композитов на их основе.

Общую проводимость определяли на RLC-метре Р-5030 ($f = 1 \text{ kHz}$) и методом импедансометрии. Зависимость $\sigma(1/T)$ в интервале 450–900 °С состоит из 2 участков с энергией активации E_a 0,9 эВ ($T \leq 545 \text{ °C}$) и 0,5 эВ ($T \geq 545 \text{ °C}$) для CaMoO_4 , для SrMoO_4 E_a равна 0,6 эВ в ($T \leq 475 \text{ °C}$) и 0,4 эВ ($T \geq 475 \text{ °C}$) в исследуемом интервале температур, для MoO_3 E_a равна 0,92 эВ в интервале 440–600 °С.

Измеренная проводимость в интервале составов $x = 0 \dots 90 \text{ мол.}\%$ (0...85 об.%), показала различие кривых на 0,7 порядка величины при добавке 10 мол.% полупроводника n-типа MoO_3 к диэлектрику CaMoO_4 . Далее проводимость резко уменьшается при $x = 20 \text{ мол.}\%$ на 0,5 порядка и при $x > 30 \text{ мол.}\%$ происходит рост проводимости

на 0,2 порядка. Так же наблюдалось изменение значений энергии активации, 0,7–0,9 эВ.

Для композитов на основе SrMoO_4 и MoO_3 установлено, что при добавке 1 % MoO_3 наблюдается незначительный рост проводимости на 0,2 порядка. Но с увеличением добавки оксида молибдена выше 1 % электропроводность композитов фактически не меняется.

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки России, а так же при поддержке гранта РФФИ – 13-03-96114.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛЕ ФТОРГЕКСАНА

А. В. Котомкин¹, Н. П. Русакова¹, В. В. Туровцев^{1,2},
Ю. Д. Орлов¹

¹ Тверской государственный университет, Тверь

² Тверская государственная медицинская академия, Тверь

e-mail: prospectpobedy@mail.ru

К настоящему времени исследовано электронное строение огромного количества органических соединений фтора, однако для точного определения многих свойств требуется учет вкладов внутреннего вращения. В работе изучено внутреннее вращение вокруг всех связей С-С в молекуле фторгексана $n\text{-FC}_6\text{H}_{13}$ и построено 5 потенциальных кривых $V(\varphi)$. Определены все минимумы на $V(\varphi)$, соответствующие устойчивым конформациям, а также все переходные состояния (TS). Расчеты были выполнены с помощью программы GAUSSIAN 03 [1].

Вращения вокруг первой от F связи С-С показало существование трех конформеров: двух зеркальных $gauche^+$ и $gauche^-$ и *транс*-конформера, имеющего энергию на 1 кДж/моль большую, чем у $gauche$ -состояний (рис. 1). Барьеры перехода между *транс*- и $gauche$ -состояниями составляют $E_{(TS^\pm)}=12,8$ кДж/моль и $E_{(TS^g)}=19,8$ кДж/моль (рис. 1).

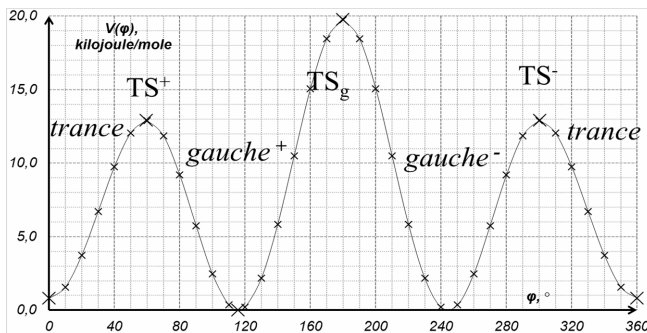


Рис. 1. $V(\varphi)$ вращения вокруг первой от F связи С-С в молекуле $n\text{-FC}_6\text{H}_{13}$

Из этого следует, что свободное вращение при нормальных условиях невозможно, а найденные конформеры устойчивы и их содержание в веществе примерно одинаково.

Кривая вращения $V(\varphi)$ вокруг второй от F связи С-С асимметрична и имеет три минимума, соответствующие *транс* -, *gauche*⁺ - и *gauche*⁻ - конформерам (рис. 2).

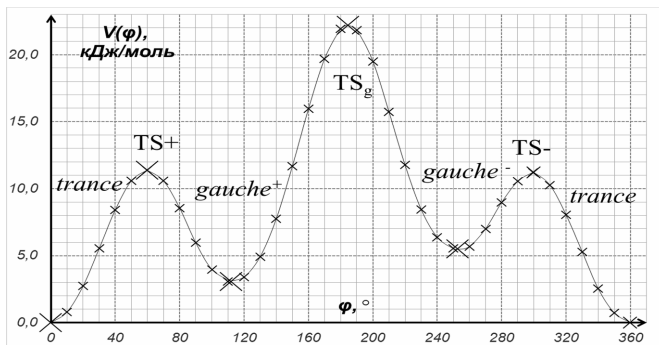


Рис. 2. $V(\varphi)$ вращения вокруг второй от F связи С-С в молекуле $n\text{-FC}_6\text{H}_{13}$

Глобальному минимуму соответствует *транс*-ротамер, в то время как энергия состояний *gauche*⁺ - и *gauche*⁻ больше $E_{(trans)}$ на 3 кДж/моль и 5,5 кДж/моль соответственно. Высота активационных барьеров позволяет говорить об устойчивом существовании всех трех конформеров с преобладанием *транс*-конформеров.

Вращение вокруг третьей и четвертой связей С-С так же приводит к трем минимумам, где наименьшую энергию имеет *транс*-ротамер. Энергия *gauche*⁺ - и *gauche*⁻ для вращения вокруг третьей от F С-С составляет ($E_{(gauche^+)}$ =5,9 кДж/моль и $E_{(gauche^-)}$ =5,5 кДж/моль), для четвертой связи 5,5 кДж/моль (обе конформации). Для обоих волчков величина барьера перехода *gauche*⁺ - *gauche*⁻ составляет $E_{(TS^g)} \approx 20$ кДж/моль, для переходов *gauche* - *транс* - более $E_{(TS^\ddagger)} \approx 9$ кДж/моль, все состояния устойчивы.

Кривая вращения волчка CH_3 не имеет асимметрии и все барьеры равны 11,8 кДж/моль.

Литература

1. Frisch M.J., Trucks G.W. at all. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ VIFEVOX

А. А. Крылов, Ю. В. Емельянова, Е. С. Буянова

*Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, просп. Мира, 19
e-mail: a020294@mail.ru*

В последние годы наблюдается постоянное развитие технологий, направленных на увеличение количества энергии, полученной с помощью альтернативных источников тока. В частности, особое внимание уделяется твердооксидным топливным элементам в связи с их высокой эффективностью преобразования химической энергии в электрическую.

Электролит – это элемент ячейки, который имеет наибольшее влияние на эффективную и стабильную работу топливных элементов. Поэтому он должен характеризоваться высокой ионной проводимостью при относительно низкой температуре, непроницаемостью для газов, высокой механической прочностью и термодинамической стабильностью. В последнее время внимание исследователей в качестве перспективных материалов твердых электролитов привлекают висмут-содержащие соединения и твердые растворы на их основе благодаря высоким значениям кислородно-ионной проводимости при сравнительно низких температурах.

Целью настоящей работы явился синтез и изучение свойств порошков ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, допированного оксидом железа Fe_2O_3 , получивших общее название VIFEVOX, и отвечающих формуле – $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$.

Образцы из составов из семейства VIMEVOX с общей формулой $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ (VIFEVOX), где $x = 0,25-0,325$ были получены по стандартной керамической технологии и методом пиролиза солевых композиций (ПСК). Аттестация порошкообразных образцов проведена при помощи РФА. Установлено, что образцы кристаллизуются в тетрагональной установке с пространственной группой $I4/mmm$, т. е. отвечают высокотемпературной $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Определены параметры элементарной ячейки VIFEVOX. Средний размер частиц порошков, полученных разными методами и определенный

методом лазерной дифракции, лежит в интервале 0,5–10 мкм. Пористость керамики составляет в среднем 3–5 %.

Транспортные характеристики полученных материалов исследованы в зависимости от температуры методом импедансной спектроскопии. Электропроводность образцов как функция температуры исследована в диапазоне 800–200 °С в режиме нагревания-охлаждения. На зависимости наблюдается небольшой перегиб, соответствующий переходу «порядок-беспорядок» из γ' - в γ -модификацию. Значение энергии активации при высоких температурах составляет характерную для BIMEVOX величину 0,3–0,4 эВ. Сравнением значения электропроводности твердых растворов BIFEVOX, синтезированных разными методами установлено, что наибольшей проводимостью обладают соединения, полученные методом ПСК (рис.).

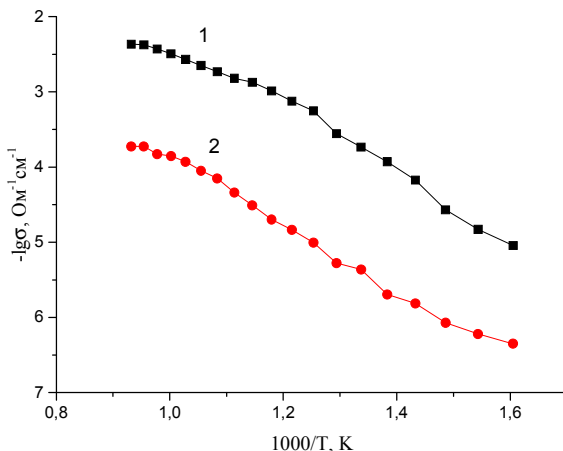


Рис. Зависимость электропроводности $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-8}$ от температуры, при различных методах синтеза: 1 – растворный синтез (ПСК); 2 – твердофазный синтез

Проведено сравнение устойчивости образцов BIFEVOX во времени. Было выявлено, что образцы, кристаллизующиеся в γ -модификации, сохраняют устойчивость не менее 6 лет.

КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА ДИГЕРМАНИДЕ ЖЕЛЕЗА

М. М. Кузьминых, А. И. Костров, В. В. Пантелеева, А. Б. Шеин

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Российская Федерация, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
e-mail: ashein@psu.ru*

Исследование новых электродных материалов (силициды, германиды переходных металлов [1], тройные соединения CeCu_2Ge_2 [2] и др.) в качестве электрокатализаторов реакции выделения водорода, научно обоснованный поиск путей повышения активности этих материалов в получении водорода является актуальной задачей.

В работе изучено катодное поведение FeGe_2 , его активность в реакции выделения водорода и влияние модифицирования поверхности электрода на скорость выделения водорода.

Катодные потенциостатические кривые FeGe_2 , полученные в 0,5М H_2SO_4 до и после модифицирования поверхности электрода анодным травлением в 0,5М H_2SO_4 , 1М NaOH и химическим травлением в 1М NaOH при 50 °С (рис.), показывают, что анодное травление повышает перенапряжение выделения водорода на дигерманиде железа, химическое травление – снижает.

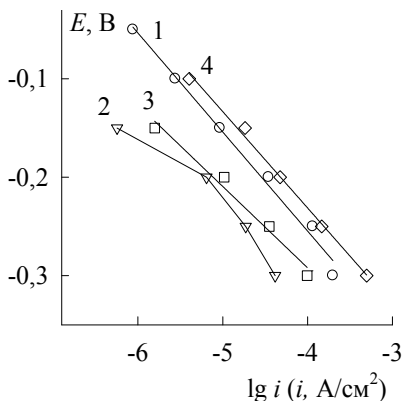


Рис. Катодные поляризационные кривые FeGe_2 в 0,5М H_2SO_4 :
1 – без модифицирования; 2 – анодное травление в 0,5М H_2SO_4 ; 3 – анодное травление в 1М NaOH ; 4 – химическое травление в 1М NaOH при 50 °С

Перенапряжение выделения водорода на FeGe_2 после анодного травления в $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ возрастает по сравнению с немодифицированным электродом на $\sim 0,10\text{ В}$, после анодного травления в 1M NaOH увеличивается на $\sim 0,05\text{ В}$ и уменьшается после химического травления в 1M NaOH при $50\text{ }^\circ\text{C}$ на $\sim 0,01\text{ В}$ (при $i = 10^{-4}\text{ А/см}^2$).

Поляризационные кривые FeGe_2 (рис.) имеют тафелевские участки с наклоном: $0,094\text{ В}$ – для немодифицированного электрода; $0,083\text{ В}$ – после анодного травления в 1M NaOH ; $0,091\text{ В}$ – после химического травления в 1M NaOH . Из этого следует, что модифицирование поверхности FeGe_2 -электрода повышает его активность в реакции выделения водорода преимущественно в области высоких плотностей тока. На $E, \lg i$ -кривой FeGe_2 после его анодного травления в $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ тафелевский участок не выражен.

Спектры импеданса немодифицированного FeGe_2 -электрода в $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ во всем исследованном диапазоне потенциалов состоят из двух перекрывающихся емкостных полуокружностей и описываются эквивалентной электрической схемой для двухстадийного процесса, осложненного адсорбцией интермедиата.

После анодного и химического травления в 1M NaOH вид спектров импеданса FeGe_2 -электрода не изменяется, величина импеданса после анодного травления возрастает, после химического травления уменьшается. Согласно измерениям дифференциальной емкости заметное увеличение скорости выделения водорода на дигерманиде железа, подвергнутого химическому травлению, обусловлено развитием поверхности электрода. Анодное травление FeGe_2 в растворе серной кислоты приводит к увеличению импеданса системы и появлению на спектрах импеданса в низкочастотной области дополнительной емкостной дуги, связанной, вероятно, с абсорбцией водорода материалом и его диффузией вглубь электрода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14–03–96000).

Литература

1. Шеин А.Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. 269 с.
2. Шеин А.Б., Кичигин В.И. // Вестн. Перм. ун-та. Химия. 2014, 3, 14–24.

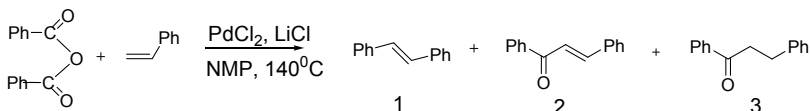
ОБРАЗОВАНИЕ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ В РЕАКЦИИ СОЧЕТАНИЯ АЛКЕНОВ С АНГИДРИДОМ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

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

*Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1
e-mail: nalagoda@yandex.ru*

Использование ангидридов ароматических кислот в качестве арилирующих реагентов реакции Хека впервые было предложено в 1998 году [1]. На сегодняшний день спектр карбонилсодержащих субстратов, используемых для арирования по Хеку, значительно расширился. Следует отметить, что в подавляющем большинстве работ, посвященных исследованию таких процессов, основное внимание уделялось их синтетическим возможностям. Число исследований механизма реакции с использованием в качестве субстратов производных ароматических кислот весьма ограничено. Понятно, что без систематических исследований механизма протекания реакции невозможно проводить поиск эффективных каталитических систем для ее осуществления.

Поэтому нами было проведено исследование формальной кинетики реакции арирования стирола ангидридом бензойной кислоты с целью установления механизма каталитического цикла этого процесса. В ходе хромато-масс-спектрометрического исследования кинетики реакции нами впервые было обнаружено образование неописанных ранее в данных условиях продуктов (2) и (3), первый из которых представляет собой карбонилсодержащий продукт реакции Хека, а второй – продукт его восстановления.



Ранее предполагалось, что образования карбонилсодержащих алкенов в реакции Хека с ангидридами ароматических кислот не происходит из-за элиминирования молекулы CO из продукта стадии окислительного присоединения ацильного фрагмента субстра-

та к палладию. Образование карбонилсодержащих продуктов наблюдалось лишь в случае реакции между арилгалогенидами и алкенами с применением в качестве дополнительного реагента монооксида углерода при повышенном давлении 5 атм. и выше [2].

На основании полученных экспериментальных и имеющихся литературных данных по реакции Хека в присутствии СО в работе предложена новая схема механизма реакции Хека между ангидридом бензойной кислоты и алкенами. Кроме того, с использованием конкурирующих реакций нескольких одностипных субстратов были получены подтверждения образования классических «Хековских» и новых карбонилсодержащих продуктов по гомогенному механизму катализа.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ МК-1167.2014.3

Литература

1. Stephan M.S., Teunissen A.J.J.M., Verzijl G.K.M., de Vries J.G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 662–664.
2. Wu X.-F., Neumann H., Beller M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 31, 5284–5288.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ДОФАЗОВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Д. А. Легкая, Н. Д. Соловьева

*Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина,
Российская Федерация, 413100, г. Энгельс, пл. Свободы, 17
e-mail: tep@techn.sstu.ru*

Вопросам электрохимического никелирования уделено достаточно много внимания в литературе, но остается ряд проблем, требующих доработки. В работах Л. И. Антропова, И. И. Шерстобитовой, Ю. Д. Гамбурга, Д. Л. Ван и др. показано, что при потенциалах близких к равновесному значению происходит дофазовое осаждение металла, в результате которого в поверхностных слоях электрода образуется сплав. Влияние данного процесса на формирование электролитического никелевого покрытия и его свойства не изучено.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния дофазового осаждения на электроосаждение никелевого покрытия из низкоконцентрированного сульфатного электролита.

Электроосаждение никеля проводилось на сталь 3 из кислых электролитов состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 140 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 70 г/л, H_3BO_3 25 г/л (состав 1) и электролит указанного состава с добавкой РАДО 2 мл/л (состав 2), при 25 °С. Стальные электроды подвергались шлифованию, обезжириванию, травлению. Осаждение проводилось в потенциостатическом режиме. Потенциал дофазового осаждения составлял -0,45 В (относительно хлорид серебряного электрода сравнения). Длительность дофазового осаждения менялась от 1 до 7 мин. Нарастивание толщины покрытия до 15 мкм проводилось при потенциале -1,35 В. Поляризация электрода осуществлялась с помощью потенциостата Р-8. Состав поверхности рабочих электродов анализировался с помощью спектрометра Niton XLt. Для оценки защитной способности получаемого покрытия использовался экспресс метод путем снятия потенциодинами-

ческих кривых в 3 % NaCl со скоростью развертки потенциала 4 мВ/с. Микротвердость осадков измеряли на приборе HVS-1000В.

Установлено, что наибольшее количество никеля в поверхностных слоях стали наблюдается при потенциале $-0,45$ В в электролите без добавки РАДО при длительности поляризации не более 3 минут (0,79 %).

С целью исследования свойств электроосажденного никеля был использован двухступенчатый режим, предусматривающий дофазовое осаждение при потенциале $-0,45$ В и последующее наращивание толщины покрытия при $-1,35$ В (табл.).

Таблица

Свойства никелевых покрытий

Состав электролита	Режим	Вт, %	Микротвердость, кгс/мм ²	Область пассивного состояния, В
Состав 1	С дофазовым осаждением в течение 1 минуты	93	188	0,39
	С дофазовым осаждением в течение 3 минут	93	190	0,68
	Потенциостатический режим без предварительного дофазового осаждения	91	162	0,30
Состав 2	С дофазовым осаждением в течение 1 минуты	93	188	0,51
	С дофазовым осаждением в течение 3 минут	93	193	0,58
	Потенциостатический режим без предварительного дофазового осаждения	91	156	0,35

В результате проведенного эксперимента установлено, что никелевые покрытия, полученные в режиме с дофазовым осаждением, обладают большей коррозионной стойкостью. Оптимальное время дофазового осаждения 3 мин. Таким образом, установлена возможность дофазового осаждения никелевого покрытия из низкоконцентрированного электролита никелирования, подобраны режимы нестационарного электролиза.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИИ МОЛЕКУЛ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА И ВОДЫ ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ

Н. Н. Литвинцев, А. С. Бобков

*Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1*

Суспензии гидроксидов щелочных металлов в ДМСО широко используются в качестве суперосновных катализаторов, основность которых зависит, в частности, от присутствия в реакционной смеси воды, изначально содержащейся в составе реагентов или образующейся в ходе реакций. Строение ближайшего окружения гидроксидов щелочных металлов в ДМСО и устойчивость ассоциатов МОН с водой в настоящее время не установлено.

Методом MP2/6–311++G**// V3LYP/6–31+G* с учетом сольватационных эффектов в модели РСМ исследовано строение кластеров NaOH·*n*DMSO при последовательном присоединении молекулы диметилсульфоксида к NaOH·(*n* – 1)DMSO, где *n* = 1 – 4. Показано, что координация молекулы диметилсульфоксида относительно NaOH осуществляется по кислородному атому гидроксильной группы либо протоном только одной (тип **1**), либо обеих метильных групп (тип **2**) молекулы DMSO.

Энтальпия образования NaOH·DMSO по типу **1** $\Delta H = -6,42$ ккал/моль с учетом влияния растворителя, а комплекс типа **2** оказался предпочтительнее **1** на 1,19 ккал/моль. При рассмотрении комплексов NaOH·*n*DMSO (*n* = 2–4) наиболее устойчивы те, в которых DMSO находятся в экваторе и ориентированы по типу **2**. Присоединение каждой последующей молекулы DMSO происходит с увеличением энтальпии связывания этой молекулы с NaOH·(*n* – 1) DMSO до *n* = 3. Четвертая молекулы DMSO присоединяется к катиону калия в *транс*-положение относительно гидроксильной группы и ориентирована протонами метильных групп по атому кислорода одной из экваториальных DMSO, при этом энтальпия ее присоединения значительно меньше, чем предыдущих молекул растворителя. Пятая молекула DMSO уходит во внешнюю сферу; ближайшее сольватное окружение гидроксида натрия включает всего четыре молекулы DMSO, сосредоточенные вблизи

катиона металла, тогда как гидроксильная группа остается сравнительно доступной.

Наращивание координационной оболочки приводит к разрыхлению связи Na–OH, увеличение межъядерного расстояния в NaOH·4DMSO достигает 0,279 Å. Это разрыхление связи можно соотнести с повышением активности нуклеофильной частицы.

Поиск глобального минимума на поверхности потенциальной энергии комплекса NaOH·4DMSO, выполненный с помощью метода Coalescence Kick [1], привел к структуре, энергия которой лишь на 0,5 ккал/моль ниже, чем энергия комплекса NaOH·4DMSO, полученного при последовательном наращивании координационной оболочки, и отличается от него лишь значениями торсионных углов в пределах погрешности оптимизационной процедуры.

Рассмотрены комплексы NaOH·4DMSO·H₂O, образуемые при подходе молекулы воды с различных направлений.

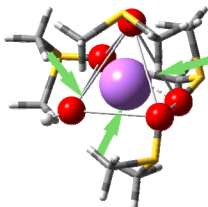


Рис. Внедрение молекулы воды в комплекс NaOH·4DMSO

Наиболее предпочтительным является внедрение по граням координационного полиэдра, включающим кислородный атом гидроксильной группы. Присоединение молекулы воды в любое из рассмотренных положений приводит к вытеснению из ближайшего окружения гидроксида натрия как минимум одной из молекул растворителя, и к сокращению длины связи Na⁺OH⁻, что согласуется с экспериментально наблюдаемым падением основности с увеличением концентрации воды [2].

Работа выполнена под руководством д.х.н., проф. В.Б.Кобычева в рамках проектной части государственного задания №4.1504.2014/К Минобрнауки РФ и при поддержке гранта РФФИ № 15-03-03880 а.

Литература

1. Sergeeva A.P., Averkiev B.B., Zhai H.J., Boldyrev A.I., Wang L.S. // J. Chem. Phys. 2011, 134, 224304.
2. Трофимов Б.А., Васильцов А.М., Амосова С.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986, 751.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БЕНЗТИАЗОЛИЛФОРМАЗАНОВ

П. А. Маслаков, И. Г. Перова

*Уральский государственный лесотехнический университет,
Российская Федерация, 620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37
email: pashalx@gmail.com*

Молекулы органических лигандов класса формазапов являются чрезвычайно конформационно и таутомерно подвижными, что способствует эффективному комплексообразованию с ионами металлов. В то же время система двойных и одинарных связей азот-азот и углерод-азот формазаповой цепи с различным положением относительно друг друга в пространстве определяет возможность формирования нескольких геометрических изомеров, поэтому часто установление конкретной формы формазапа без данных РСА затруднительно.

В работе использован метод DFT-B3LYP, который не только описывает водородные связи [1], но и полученные с его помощью расчетные величины коррелируются с экспериментальными данными рентгеноструктурного анализа. В качестве основного объекта исследования выбран 1-фенил-3-(2-фурил)-5-(бензтиазол-2-ил)формазап (I), а объектов сравнения – 1,3-фенил-(II) и 1-фенил-3-изопропил-5-(бензтиазол-2-ил)-(III)формазапы, для которых структура установлена ранее методом РСА (рис.).

Энергетические характеристики исследуемых соединений были рассчитаны методом DFT-B3LYP, встроенным в HyperChem.

Согласно данным РСА бензтиазолилформазапы (II) и (III) в кристаллах имеют различную конфигурацию (EEZ и EZZ, соответственно), но при этом для обоих соединений «закрепление» атома водорода наблюдается у атома азота, близко расположенного с гетероциклом формазапа. Однако результаты квантово-химических расчетов обнаруживают возможность существования лиганда (I) в виде структур Ia и Ib изомера EEZ, стабильность которых обусловлена величиной их энергетической щели – больше 5 эВ/моль (482 кДж/моль).

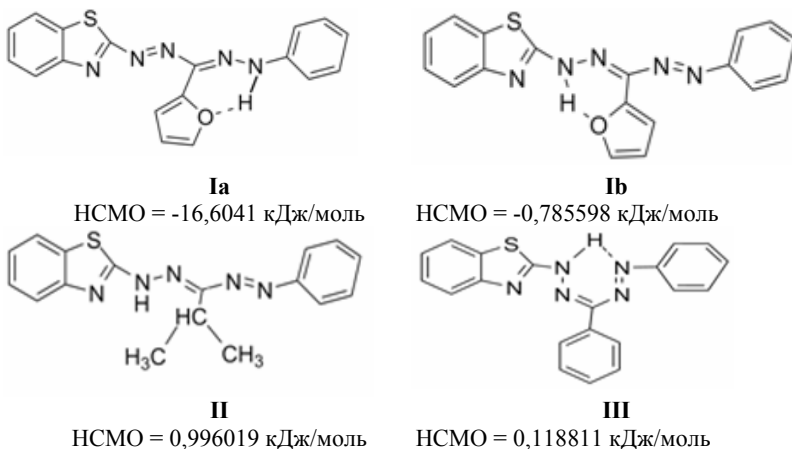


Рис. Структуры исследуемых формазанов

Кроме того, проведенные расчеты выявили очевидность взаимосвязи характера заместителя в мезо-положении формазановой цепи с величиной энергии НСМО (нижней свободной молекулярной орбитали). Отмечено, что величина энергии НСМО увеличивается в ряду фенил- (соединение II), фурил- (соединение I), алкилзамещенные (соединение III) формазаны ($0,118811 < 0,785598 < 0,996019$ кДж/моль, соответственно).

Литература

1. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. СПб.: Химиздат, 2007. 944 с.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

В. В. Рудик, А. В. Брюзгина, А. С. Урусова, В. А. Черепанов

*Уральский федеральный университет им. Б.Н.Ельцина,
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: Vika_19_93@mail.ru*

Настоящая работа посвящена изучению кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии твердых растворов, образующихся на основе ферритов стронция ($\text{SrFeO}_{3-\delta}$) и бария ($\text{SrBaO}_{3-\delta}$).

Синтез образцов осуществляли по глицерин-нитратной и стандартной керамической технологиям, заключительный отжиг проводили при 1373 К с последующим медленным охлаждением на комнатную температуру.

Было установлено, что на основе феррита стронция образуется 3 ряда твердых растворов $\text{Y}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ с $0,05 \leq x \leq 0,2$, $0,875 \leq x \leq 1$, $\text{Sr}_{1-y}\text{Y}_y\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$ с $0,06 \leq y \leq 0,1$.

Твердые растворы $\text{Y}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$

Дифрактограммы твердых растворов $\text{Y}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ с $0,05 \leq x \leq 0,2$, закаленных на комнатную температуру с 1373 К, были проиндексированы в рамках кубической ячейки (пр. гр. $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$). С увеличением степени замещения стронция на иттрий наблюдается уменьшение параметров элементарных ячеек, что связано с размерным эффектом.

Сложные оксиды $\text{Y}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ с $0,875 \leq x \leq 1$ удовлетворительно описаны в рамках орторомбической структуры (пр. гр. Pnma).

Твердые растворы $\text{SrY}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$

Твердые растворы на основе феррита стронция SrFeO_3 замещенные иттрием по В- подрешетке кристаллизуются в кубической ячейке (пр. гр. $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$).

Твердые растворы $\text{BaFe}_{1-z}\text{Y}_z\text{O}_{3-\delta}$

По результатам РФА установлено, что область гомогенности иттрий-замещенных твердых растворов лежит в интервале составов $\text{BaFe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ $0,075 < x < 0,125$. Дифрактограммы однофазных

твердых растворов $\text{BaFe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ были проиндексированы в рамках кубической ячейки, пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

По данным РФА образец $\text{YBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.65}$ ($x = 0,33$, т. е. $\text{BaFe}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{O}_{3-\delta}$), закаленный с 1373 К, кристаллизуется в орторомбической ячейке (пр. гр. $Pmmm$).

Методом термогравиметрического анализа получены зависимости относительной кислородной нестехиометрии исследуемых сложных оксидов от температуры на воздухе. Абсолютные значения кислородной нестехиометрии определены методом йодометрического титрования.

Параметры элементарных ячеек и содержание кислорода для твердых растворов представлены в табл.

Таблица

Значения параметров элементарных ячеек и содержание кислорода во всех исследуемых образцах

Состав	Пр. гр.	a , Å	b , Å	c , Å	$3-\delta$
$\text{SrFeO}_{3-\delta}$	$I4/mmm$	10,945		7,701	$2,87\pm 0,04$
$\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$	$Pm\bar{3}m$	3,866			$2,75\pm 0,04$
$\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$		3,869			$2,65\pm 0,04$
$\text{Sr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$		3,868			$2,69\pm 0,04$
$\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$		3,866			$2,74\pm 0,04$
$\text{YFeO}_{3-\delta}$	$Pnma$	5,586	7,595	5,276	—
$\text{Sr}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{FeO}_{3-\delta}$		5,583	7,609	5,291	—
$\text{Sr}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{FeO}_{3-\delta}$		5,577	7,613	5,293	—
$\text{SrFe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	$Pm\bar{3}m$	3,857			$2,71\pm 0,04$
$\text{BaFeO}_{3-\delta}$	$P2_12_12$	5,958	16,502	11,008	$2,64\pm 0,04$
$\text{BaFe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	$Pm\bar{3}m$	4,090			$2,62\pm 0,04$
$\text{BaFe}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{O}_{3-\delta}$	$Pmmm$	18,448	8,029	6,167	$2,55\pm 0,04$

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И СВЯЗАННЫЕ С НЕЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

А. Л. Седнев, Д. С. Цветков

*Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Российская Федерация, 620000, г. Екатеринбург, просп. Ленина, 51
e-mail: sovsem_ne_master@mail.ru*

Двойной перовскит $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ является перспективным катодным материалом для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Он привлекает внимание исследователей тем, что обладает высокой электронной и ионной проводимостью, большой подвижностью кислорода, небольшим коэффициентом термического расширения, близким к YSZ ($\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$). Однако данный двойной перовскит исследован не достаточно, информация о термодинамической устойчивости этого соединения разрозненна и противоречива. Кроме того, в литературе отсутствуют данные по кислородной нестехиометрии в зависимости от температуры и P_{O_2} , хотя хорошо известно, что физико-химические свойства оксидных материалов очень сильно зависят от содержания кислорода в них. Нет информации и о зависимости общей электропроводности и коэффициента термо – ЭДС от парциального давления кислорода. Не исследована дефектная структура данного двойного перовскита.

Таким образом, целью данной работы является комплексное исследование вышеуказанных физико-химических свойств $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ во взаимосвязи с его дефектной структурой.

В настоящей работе образцы изучаемого сложного оксида синтезировали по стандартной глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных веществ использовали металлический кобальт и предварительно прокаленные оксид иттрия Y_2O_3 и карбонат бария BaCO_3 . Заключительный отжиг проводили при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 48 час. Фазовый состав полученного оксида контролировали рентгенографически.

Методом термогравиметрии (ТГ) была исследована зависимость нестехиометрии $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от температуры и P_{O_2} . Абсолютное содержание кислорода в данном сложном оксиде медленно охлажденном ($\sim 100\text{ }^\circ\text{C/ч}$) с $1100\text{ }^\circ\text{C}$ до комнатной температуры со-

ставило $6-\delta = 5,512$. Содержание кислорода в интервале $T = 25-1050$ °C изменяется в диапазоне $5,51 > 6-\delta > 5,10$. Интересно отметить, что содержание кислорода в $YBaCo_2O_{6-\delta}$ в исследуемом диапазоне температур и давлений изменяется в довольно узком интервале по сравнению с другими аналогичными ему соединениями, например $GdBaCo_2O_{6-\delta}$.

Четырехконтактным методом измерены зависимости электропроводности и коэффициента Зеебека от P_{O_2} в температурном интервале $900-1050$ °C. Необходимо отметить, что при понижении P_{O_2} ниже определенного значения при данной температуре электропроводность $YBaCo_2O_{6-\delta}$ скачкообразно уменьшается почти на порядок величины. По скачкообразному уменьшению электропроводности была определена граница термодинамической стабильности данного соединения по отношению к понижению P_{O_2} . Показано, что исследуемый двойной перовскит имеет весьма небольшой интервал устойчивости в температурном диапазоне $900-1050$ °C.

В интервале термодинамической стабильности $P_{O_2} = 0,5-10^{-3}$ атм. и $T = 900-1050$ °C удельная электропроводность $YBaCo_2O_{6-\delta}$ изменяется в диапазоне $\text{Log}(\sigma, \text{См/см}) = 1,98-2,02$, а коэффициент Зеебека практически не зависит от парциального давления кислорода, его значение составило $Q = 14$ мВ/К. Положительное значение коэффициента Зеебека, высокое значение общей электропроводности, а также ее уменьшение с возрастанием температуры позволяет заключить, что основным переносчиком заряда являются электронные дырки.

На основе полученных экспериментальных данных были предложены возможные модели дефектной структуры $YBaCo_2O_{6-\delta}$.

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, СМЕСЕЙ И СУСПЕНЗИЙ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В. Е. Ситникова, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов

*Тверской государственный университет,
Российская Федерация, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33
e-mail: kresenka@gmail.com*

В настоящее время известно значительное количество методов изучения морфологии полимерных материалов различающихся информативностью, чувствительностью, масштабом и областью применимости. К сожалению, большинство методов используется исключительно при анализе поверхности образца, получить же информацию об устройстве внутренних областей образца значительно сложнее. В связи с этим разработка доступного неразрушающего экспресс-метода анализа строения внутренних областей полимерного материала является актуальной задачей.

В данной работе авторами для изучения морфологии «мутных сред» (полимерных композитов, смесей и суспензий) предложен спектроскопический метод. Суть спектроскопического подхода заключается в выделении и анализе компоненты, связанной с ослаблением падающего на образец излучения за счет рассеяния в оптической диапозоне длин волн (УФ-, видимый, ближний, средний и дальний ИК диапазоны) на частицах наполнителя (рис. а, б, в).

После соответствующей обработки спектров рассеяния и поглощения с помощью предлагаемого подхода можно оценить степень наполнения полимерного материала, распределение рассеивающих частиц по размерам, анизометрию и ориентацию анизометричных рассеивающих частиц в объеме полимерной матрицы.

Метод апробирован при изучении различных полимерных материалов: трековых мембран, ксерогелей, композитов с различными типами наполнителей и др.

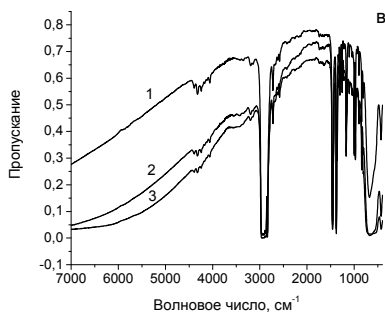
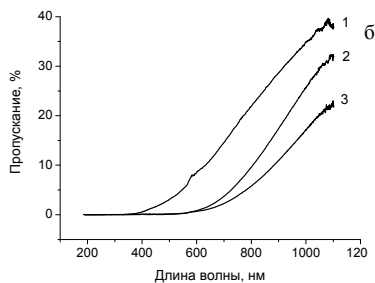
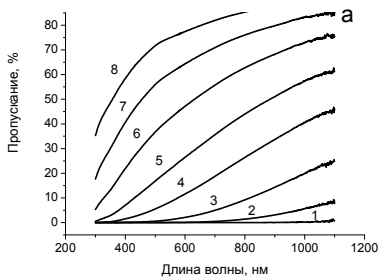


Рис. а – УФ спектры водных суспензий монтмориллонита с различной концентрацией: 2(1), 1(2), 0,5(3), 0,25(4), 0,125(5), 0,06(6), 0,03(7) и 0,015%(8);

б – УФ спектры пористых пленок ПЭ с различным размером пор;

в – ИК спектры полимерных композитов на основе ПП, наполненного частицами оксида титана с различным процентом наполнения: 10 (1), 20 (2) и 30% (3)

В ходе проведенных исследований установлено, что оптические спектры рассеивающих полимерных материалов несут в себе ценную информацию о морфологии объекта. Полученные сведения о строении анализируемых материалов нашли свое подтверждение при их анализе независимыми методами оптической и электронной микроскопии.

Исследования проведены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности, а также при поддержке Российско-Германского междисциплинарного научного центра (G-RISC, C-2014b-7).

ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ o-, m-, n-НИТРОХЛОРБЕНЗОЛОВ В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ Pd-P КАТАЛИЗАТОРОВ

Н. И. Скрипов, И. А. Мардоленова, Т. П. Стеренчук

*Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1
e-mail: nsk7@mail.ru*

Синтез галогенанилинов путем каталитического восстановления нитрогруппы молекулярным водородом относится к важнейшим и экологически безопасным процессам по сравнению с получением их по реакции Бешама. Одной из основных проблем восстановления нитрогалогенаренов является гидрогенолиз связи C-Hal, который, чаще всего, не удастся подавить без применения S-, P- или N-содержащих модификаторов [1]. Однако повышение селективности по галогенанилинам при восстановлении соответствующих нитропроизводных за счет применения S-, P- или N-содержащих модификаторов достигается за счет падения каталитической активности и накопления в реакционной системе гидроксиламинов. Поэтому, несмотря на имеющиеся достижения в этой области, продолжается поиск новых и совершенствование известных катализаторов. В докладе представлены результаты исследования представителей нового типа катализаторов гидропроцессов на основе фосфидов палладия в жидкофазном гидрировании различных нитрохлорбензолов (НХБ).

Установлены основные факторы, определяющие каталитические характеристики Pd-P наночастиц в гидрировании o-, m-, n-нитрохлорбензолов. К ним относятся: отношение P/Pd; параметры проведения процесса (температура, концентрация); природа ацидолиганда в прекурсор; природа растворителя. На примере Pd(асас)₂ показано, что введение фосфора в реакционную систему (до стадии восстановления палладиевого прекурсора водородом) значительно подавляет гидрогенолиз связи C-Cl, повышая хемоселективность Pd-P-катализаторов по o-хлоранилину (o-ХАН) (рис.). Анализ интермедиатов и конечных продуктов превращения o-ХАН методами ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии показал, что гид-

рирование *o*-НХБ протекает через стадии образования *o*-хлорфенилгидроксиламина, 2,2'-дихлоразоксибензола и 2,2'-дихлоразобензола.

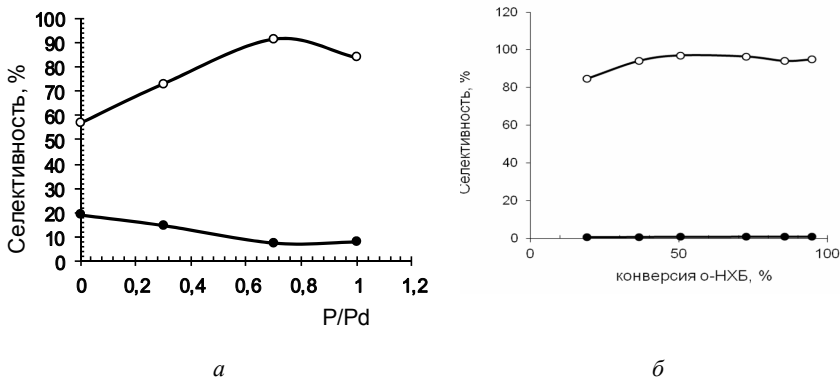


Рис. Влияние отношения P/Pd (а) и растворителя (б) на селективность Pd-P катализаторов по *o*-ХАН при гидрировании *o*-НХБ (о – *o*-ХАН; • – АН).
 Условия реакции: $C_{Pd} = 5 \text{ ммоль л}^{-1}$; $[o\text{-НХБ}]/[Pd] = 87$; $T = 303 \text{ К}$, $P(H_2) = 2 \text{ атм}$; растворитель – 10 мл ДМФА (а); толуол(б); $P/Pd = 0.7$

Отличительной особенностью восстановления *m*- и *n*-НХБ в присутствии Pd-P катализаторов ($P/Pd = 0,3; 0,7$) является отсутствие среди продуктов превращения *m*- и *n*-хлорфенилгидроксиламинов. Показано, что при проведении процесса в толуоле, ускоряемом Pd-P/C катализатором, можно практически полностью избежать накопления в реакционной системе нежелательных соединений – хлорфенилгидроксиламина и продуктов конденсации (рис., б). При этом скорость образования *o*-ХАН в 75 раз превышает скорость гидрогенолиза *o*-ХАН, а доля анилина после 100 % конверсии субстрата на уровне 1 %.

Рассмотрены основные причины модифицирующего действия элементного фосфора на свойства палладиевых катализаторов. Они обусловлены изменением дисперсности и состояния поверхностного слоя наночастиц Pd-P катализаторов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-32001_мол_а.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАЕЙНИТА

А. С. Степарук, Д. С. Цветков, А. Ю. Зуев

*Уральский федеральный университет им. Б.Н.Ельцина,
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: alexander.steparuk@gmail.ru*

Майенит – оксоалюминат кальция $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, обладающий кубической кристаллической решеткой пространственного типа граната (пироп), пространственная группа I-43d; параметр решетки a равен 11,989 Å. Минерал со структурой майенита впервые описал Хеншель [1]. В настоящее время майенит вызывает повышенный интерес, благодаря необычному сочетанию физико-химических свойств, таких как кислород-ионная проводимость, поглощение воды, обуславливающее возможность протонной проводимости, каталитическая активность.

Майенит был получен стандартной керамической технологии на воздухе. В качестве исходных реагентов использовали Al_2O_3 и CaCO_3 , взятые в эквимольных соотношениях. Полученную шихту перетирали в среде этилового спирта, прессовали в таблетки и/или бруски под давлением 40–60 атм. и обжигали при температуре 1573 К в течение 24 ч. Фазовый состав синтезированных образцов контролировали рентгенофазовым анализом. Исследование проводили с помощью дифрактометра Equinox 3000 (Inel, France) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

При спекании образцов в платиновой чаше происходило изменение окраски керамики. Для изучения данного обстоятельства был произведен контактный отжиг майенита с порошкообразной платиной при температуре 1573 К в течение 24 ч. По результатам РФА обнаружено, что протекает химическое взаимодействие, однако состав продуктов не удалось установить, поскольку в картотеке PDF-2 ICDD отсутствует соответствующая информация.

Монокристалл $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ выращен методом бестигельной зонной плавки. Заготовка и затравка для его выращивания были изготовлены из однофазного порошка майенита.

Измерения относительного расширения спеченных керамических образцов с увеличением температуры проведены на dilatометре DIL 402 C фирмы Netzsch GmbH на воздухе в атмосфере с различными значениями $p(\text{H}_2\text{O})$ в температурном интервале 298–1473 К со скоростью нагрева и охлаждения 5 К/мин. Для необходимого задания $p(\text{H}_2\text{O})$ использовали ряд осушителей: оксид фосфора (V), силикагель, а также гигростаты (насыщенные растворы солей) – LiCl, KBr.

Методом термогравиметрического анализа изучена гидратация майенита в интервале температур 298–1373 К в атмосфере с контролируемым составом $p(\text{O}_2)$ и $p(\text{H}_2\text{O})$. Исследования проводили на термовесах DynTherm LP-ST (Rubotherm GmbH, Германия).

Общую электропроводность и термо-эдс измеряли четырех-контактным методом на постоянном токе в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в сухой атмосфере ($p(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-5}$ атм.) в интервалах 298–1273 К и $10^{-16} \leq p(\text{O}_2), \text{атм} \leq 0,21$.

На основе полученных экспериментальных данных предложена модель дефектной структуры майенита.

В настоящий момент изучается возможность получения твердых растворов на основе с частичным замещением алюминия на никель, титан.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-96118).

Литература

1. Hentschel G. Mayenit, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, und Brownmillerit, $2\text{CaO} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$, zwei neue Minerale in den Kalksteineinschlüssen der Lava des Etringer Bellerbergs. Neues Jahrb Mineral Monatsh, 1964, 22–29.

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, ЗАМЕЩЕННОГО ЭЛЕМЕНТАМИ ПА ГРУППЫ

А. А. Тимофеева, Е. С. Буянова, З. А. Михайловская

*Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, корп. 3
e-mail: shurochka-17@mail.ru*

Настоящая работа посвящена исследованию возможности получения, установлению специфики структуры и проводимости твердых растворов на основе $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$. Указанный сложный оксид содержит в своей структуре колончатые фрагменты $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$, ориентированные вдоль оси u , окружённые кислородно-молибденовыми полиэдрами и изолированными ионами висмута. $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ проявляет себя как перспективный одномерный кислородно-ионный проводник. Объектами исследования стали твёрдые растворы $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, где Me – металл ПА группы (Mg, Ca, Sr, Ba). Показана возможность замещения изолированных ионов висмута металлами ПА группы; определены структурные характеристики сложных оксидов, границы области гомогенности твердых растворов и области существования полиморфных модификаций. Формирование твёрдых растворов в триклинной симметрии происходит при $x \leq 0,1$ для Mg и $x \leq 0,4$ для Ca, Sr, Ba. С ростом концентрации допанта симметрия повышается до моноклинной ($x \leq 0,4$ для Mg и $x \leq 0,8$ для Ca, Sr, Ba). Изучены процессы формирования плотной керамики из порошков $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$. Аттестованные порошки и керамические брикеты $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ исследованы методом сканирующей электронной микроскопией. Анализ поверхности показал, что образцы однофазные, межзеренная область чистая. При съеме скола таблетки наблюдаются зерна слоистой структуры.

Методом электрохимического импеданса исследована проводимость образцов с применением различных электродов. Установлено, что максимальное значение общей электропроводности с платиновыми электродами имеют барий-замещённые составы (рис.).

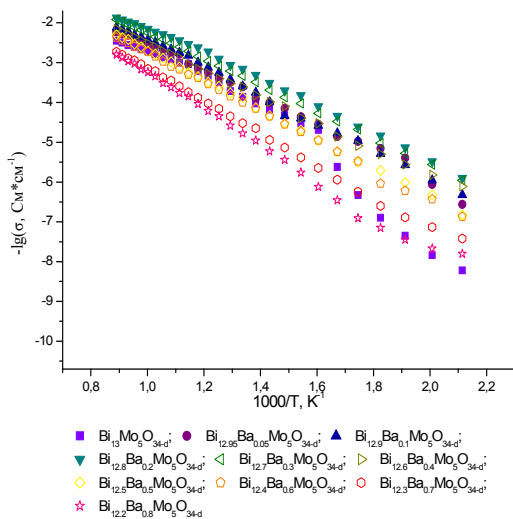


Рис. Зависимости электропроводности от температуры для серии $\text{Bi}_{13-x}\text{Ba}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ($x=0.0 - 0.8$)

По совокупности характеристик материалы могут быть рекомендованы для использования в электрохимических устройствах.

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

**ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И КИСЛОРОДНАЯ
НЕСТЕХИОМЕТРИЯ НОВЫХ
КИСЛОРОД-АККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ СЛОЖНОГО ОКСИДА $YBaCo_4O_{7+\delta}$**

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

*Уральский федеральный университет им. Б.Н.Ельцина,
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: Nadezhda.Tsvetkova@urfu.ru*

Сложный оксид $YBaCo_4O_{7+\delta}$ со структурой сведенборгита интересен уникальной способностью к большой кислородной сверхстехиометрии, которая реализуется в интервале низких температур (200–400 °С) и может достигать значения $\delta \approx 1.5$. Необычайно высокая способность абсорбировать кислород делает сложный оксид $YBaCo_4O_{7+\delta}$ перспективным кислород-аккумулирующим материалом для широкого спектра электрохимических устройств. Однако, с практической точки зрения, применение $YBaCo_4O_{7+\delta}$ ограничено низкотемпературным режимом, поскольку в интервале средних температур (600–900 °С) рассматриваемое соединение является термически нестабильным.

Очевидно, принципиальной практической задачей выступает повышение фазовой устойчивости сложного оксида $YBaCo_4O_{7+\delta}$ с сохранением имеющихся полезных свойств. Указанной цели возможно достичь, изменяя химический состав соединения путем введения в кристаллическую структуру различных допантов.

Целью настоящего исследования, таким образом, является изучение термодинамической стабильности и кислородной нестехиометрии сложных оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 1, 3$).

Порошкообразные образцы $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 1, 3$) получали стандартным керамическим методом из исходных веществ Y_2O_3 («Ито-В»), $BaCO_3$ («ос.ч»), Co_3O_4 («ч.д.а.») и ZnO (99,9 %). Синтез вели в интервале температур 1000–1200 °С с промежуточными перетираниями, затем образцы закаливали с 1100 °С на комнатную температуру. Фазовый состав образцов контролировали методом РФА на дифрактометре ДРОН-6 в $SiK\alpha$ -излучении.

Относительную кислородную нестехиометрию $\Delta\delta$ образцов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 1, 3$) определяли методом ТГА (термовесы

Netzsch STA 409 PC) в интервале температур $T = 25\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере. Абсолютное значение содержания кислорода определяли методом окислительно-восстановительного титрования.

Область термодинамической стабильности, а также $\Delta\delta$ сложных оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 1, 3$) в зависимости от парциального давления кислорода p_{O_2} определяли методом кулонометрического титрования в автоматизированной установке в интервале температур $T = 800\text{--}1050\text{ }^\circ\text{C}$ и $p_{\text{O}_2} = 10^{-5}\text{--}0,21$ атм (рис.).

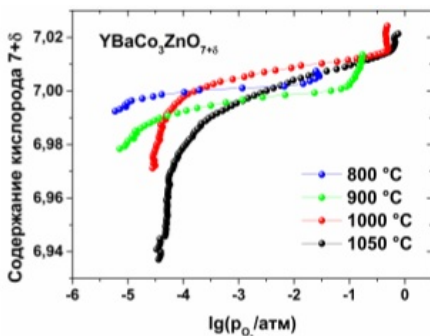


Рис. Содержание кислорода в оксиде $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_{7+\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах

Общую электропроводность σ и термо-ЭДС образцов измеряли 4-зондовым методом на постоянном токе в ячейке специальной конструкции, помещенной в высокотемпературную печь. Поддержание температурного режима и точного p_{O_2} осуществляли с помощью регулятора Zirconia318 и программы, написанной в среде LabView 8.5. Эксперимент проводили в интервале температур $T = 30\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ и парциальных давлений кислорода $p_{\text{O}_2} = 10^{-5}\text{--}0,21$ атм. Термо-ЭДС исследуемых оксидов измеряли на естественном температурном градиенте печи.

Показано, что введение Zn в сложный оксид $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ приводит к деградации низкотемпературной кислородной абсорбции и уменьшению σ соединения. С другой стороны, улучшается термическая стабильность сложного оксида в интервале температур $600\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$. В дальнейшем планируются детальные структурные исследования $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ для выявления причин фазовой неустойчивости, а также характера влияния Zn на термическую стабильность соединения.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ CoSi В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

А. Ш. Шамсутдинов, А. Б. Шеин

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Российская Федерация, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
e-mail: ashein@psu.ru*

Силициды переходных металлов обладают высокой проводимостью и химической стойкостью в растворах электролитов. Реакция выделения водорода на этих сплавах имеет свой механизм и кинетические особенности, отличные от характеристик составляющих сплавы компонентов.

Методом электрохимической импедансной спектроскопии исследовано катодное поведение моносилцида кобальта CoSi в сернокислых растворах: 0,5M H₂SO₄ и 0,05M H₂SO₄ + 0,45M Na₂SO₄.

Катодные поляризационные кривые CoSi-электрода в рассматриваемых электролитах имеют следующий вид (рис. 1).

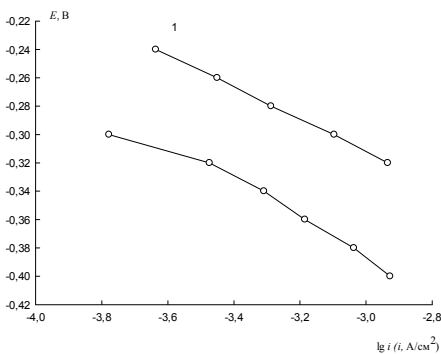


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые CoSi: 1 – 0,5M H₂SO₄;
2 – 0,05M H₂SO₄ + 0,45M Na₂SO₄

Поляризационные кривые CoSi имеют тафелевские участки с наклоном: 0,11 В в 0,5M H₂SO₄; 0,14 В в 0,05M H₂SO₄ + 0,45M Na₂SO₄.

В сернокислых растворах графики Найквиста для CoSi-электрода имеют следующий вид (рис. 2).

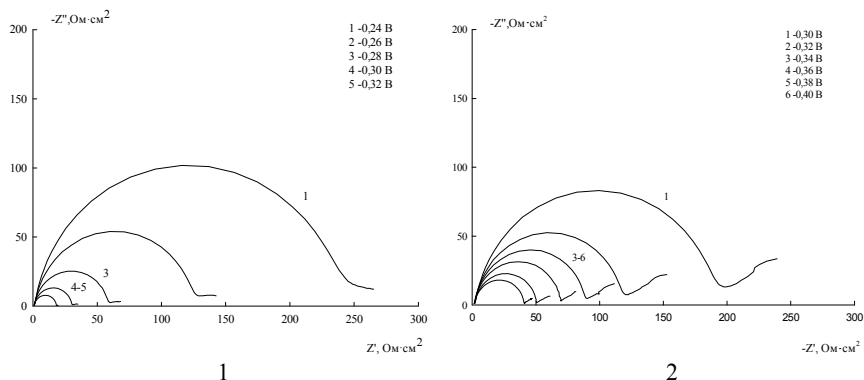


Рис. 2. Графики Найквиста для CoSi:
 1 – 0,5M H₂SO₄ в области потенциалов от -0,24 В до -0,32 В;
 2 – 0,05M H₂SO₄ + 0,45M Na₂SO₄ в области потенциалов от -0,30 В до -0,40 В

Спектры импеданса CoSi состоят из двух перекрывающихся емкостных полуокружностей. Для моделирования поведения CoSi-электрода использована схема (рис. 3), которая учитывает реакцию выделения водорода, его абсорбцию и диффузию вглубь электрода. В схеме: элемент R_{ads} – описывает сопротивление перехода H_{ads} из адсорбированного состояния в абсорбированное, Z_d – импеданс диффузии водорода в объеме силицида кобальта.

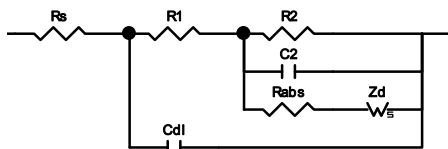


Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема для CoSi в серноокислом электролите в катодной области

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-96000).

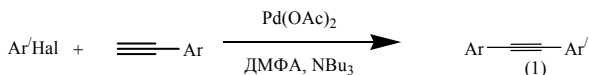
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ СОЧЕТАНИЯ АРИЛАЦЕТИЛЕНОВ С АРИЛГАЛОГЕНИНАДАМИ В ПРИСУТСТВИИ «COPPER-FREE» КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

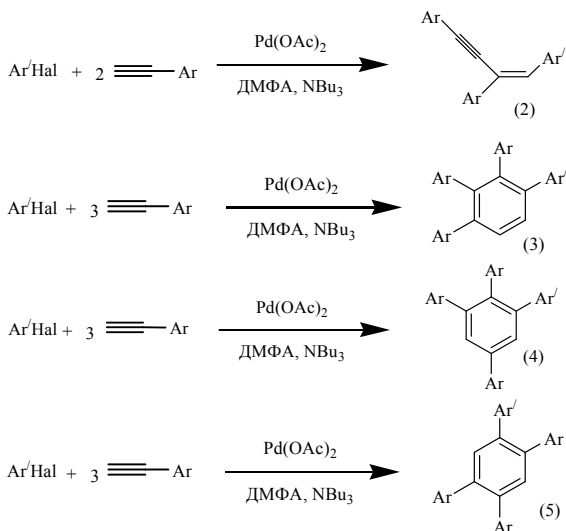
Е. В. Ярош, Е. В. Ларина, А. А. Курохтина, А. Ф. Шмидт

*Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1
e-mail: elodia_fassade@mail.ru*

Сочетание алкинов и органических галогенидов в присутствии соединений палладия в 1975 году независимо описали Хек [1] и Кассар [2]. Через несколько месяцев после публикаций Хека и Кассара, Соногашира с сотрудниками описал 15 примеров кросс-сочетания алкинов с арил- и винилгалогенидами при комнатной температуре с добавлением иодида меди CuI в качестве сокатализатора [3]. Несмотря на продолжительные исследования в области катализа реакций сочетания арилацетиленов с арилгалогенидами, многие аспекты их механизма до сих пор остаются мало изученными.

При проведении реакции между фенилацетиленом и иодбензолом в присутствии «Copper-Free» каталитической системы Pd(OAc)₂+NBU₃, помимо ожидаемого на основе литературных данных толана (1), нами было обнаружено образование 1,1',1''-[(1Z)-1-бутен-3-ин-1,2,4-триил]трибензола (енин) (2), а также смеси изомерных тетрафенилбензолов (3)-(5). Проведение экспериментов с варьированием природы исходных субстратов позволило установить, что в образовании енинов (2) участвуют: одна молекула исходного арилгалогенида и две молекулы арилацетилена. А в образовании изомерных тетрафенилбензолов (3)-(5) участвуют: одна молекула арилгалогенида и три молекулы арилацетилена. Кроме того было установлено, что «традиционный» продукт реакции Соногаширы толан (1), не принимает участие в образовании продуктов (3)-(5).





Факт образования продуктов 2, 3, 4 и 5 в условиях отсутствия соединений меди свидетельствует о реализации в исследуемой каталитической системе неизвестных ранее маршрутов превращений палладийсодержащих интермедиатов. Предположительно, в «Cooper-Free» каталитических системах вероятность протекания реакций внедрения арилацетилена по связи Ar-Pd в интермедиате Ar-Pd-Hal значительно выше, чем вероятность альтернативного нуклеофильного замещения галогена ацетиленом. Это приводит к образованию продуктов превращения двух или трех молекул алкина, содержащих арильный фрагмент только одной молекулы арилгалогенида.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ МК-1167.2014.3

Литература

1. Dieck H. A., Heck F. R. // J. Organomet. Chem. 1975, 93, 2, 259–263.
2. Cassar L. // J. Organomet. Chem. 1975, 93, 2, 253–257.
3. Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N. // Tetrahedron Letters. 1975, 16, 50, 4467–4470.

COMPARISON OF ENZYMATIC AND NONENZYMATIC SENSORS FOR CHOLESTEROL DETECTION

**K. V. Derina¹, I. V. Chulkova¹, E. V. Dorozhko¹,
E. K. Taishibekova², E. I. Korotkova¹**

¹ Tomsk Polytechnic University,
Russian Federation, 634050, Tomsk, Lenin Av, 30

² Karaganda State University,
Kazakhstan, 100028, Karaganda, Universitetskaya St., 28

Cholesterol is a steroid alcohol with the formula $C_{27}H_{45}OH$. It plays vital role in human body, because cholesterol is the precursor of steroid hormones, bile acids and provitamin D_3 . Cholesterol determination in blood is known to be clinically important for diagnosis of various diseases, including cardiovascular diseases (CDVs), such as cardiac disorders, atherosclerosis, nephritis, diabetes mellitus, myxedema, obstructive jaundic and cerebral thrombosis. According to the official statistics of World Health Organization, CVDs are the number 1 cause of death globally: more people die annually from CVDs than from any other cause. An estimated 17,5 million people died from CVDs in 2012, representing 31 % of all global deaths. Cholesterol is found in foods of animal origin, such as meat, fish, dairy products and eggs. Substantial amounts of total body cholesterol are obtained from the diet even though a major portion of the cholesterol needed for normal body functions is synthesized endogenously. Nevertheless, amount of consumed cholesterol is important in medical practice. There are two possible ways of decreasing cholesterol blood level. The first way is usage of different medicines. Another way is to keep special diet. If the second way was chosen, the content of cholesterol in food becomes extremely important. Another point for cholesterol detection in food products is therapy of Smith-Lemli-Opitz syndrome.

That is why, cholesterol monitoring in blood and food could play great role in clinical practice and food industry.

Nowadays, enzymatic and chromatographic (direct saponification) are widely use. These methods have their own advantages and disadvantages. The main disadvantages of chromatographic methods are a long sample preparation time and a high level of proficiency. The main

disadvantages of fermentative methods are a low reproducibility of the results and a low sensitivity. Thereby, development of new methods, which has not disadvantages of enzymatic and chromatographic methods, is the main purpose of this work. The basis of the method is electrochemistry. Electrochemistry is known as a simple, fast and accurate method for various substance detection.

Cholesterol itself doesn't give a selective electrochemical response. Thus, in present work we developed two different types of sensors: enzymatic and nonenzymatic. For both types of sensors we used standard phosphate buffer (0,025 mol/kg potassium dihydrogen phosphate, pH = 6,86) as a supporting electrolyte to try sensors under condition close to physiological. Three-electrode cell was used: modified graphite or glassy-carbon electrode as working electrode, silver-chloride electrodes as reference and counter electrodes.

For nonenzymatic sensor fabrication working electrode surface was modified with 2,6-diacetyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione-diphosphonic acid, which was synthesized by our colleagues from KarSU (Karaganda, Kazakhstan). Application of the modifier helped to get a response from cholesterol. Cholesterol reduction peak was observed at 1,7 V. The shift of peak potential improves that there is an interaction between cholesterol and modifier.

For enzymatic sensor fabrication we immobilized on the surface of working electrode mixture of three enzymes: cholesterol oxidase, cholesterol esterase and horseradish peroxidase. Thus, cholesterol was oxidized with hydrogen peroxide formation and hydrogen peroxide reduction peak was registered. The peak potential was near -1,6 V.

Both developed sensors showed wide linear ranges, but enzymatic was higher selective than nonenzymatic and had lower stability due to its nature. Another point was that fabrication of nonenzymatic sensor was rather faster, because could be made electrochemically and enzymatic sensor construction required long time for immobilization and drying of working surface.

This work was supported by the Ministry of Education and Science of Russian Federation (project "Science") and Project TPU ВУУ_ИИП_109_2014.

ELECTROCHEMICAL STUDY OF PYRITE AND CHALCOPYRITE ELECTRODES IN SODIUM SULFIDE SOLUTION

B. Maralmaa, D. Erdenechimeg

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

Cyclic voltammetry methods have been applied to study the electrochemical behavior of the sulfide minerals (chalcopyrite and pyrite) in alkaline solution of sodium sulfide. Low conductivity of the sulfide ores hampers the redox process investigation. In order to improve the electrochemical response of the minerals the graphite electrodes impregnated with silicone and mineral particles were prepared and studied by cyclic voltammetry. The cathodic and anodic reaction products in alkaline solution were determined within the potential range of -2V to +2V (vs. Ag/AgCl).

An example of pyrite electrode cyclic voltammogram in an alkaline solution of sodium sulfide is shown in Fig. At least two oxidation processes (marked as A_1 and A_2) were detected. Cathodic peak B_1 corresponds probably to the reduction of oxidation products formed in the A_1 process.

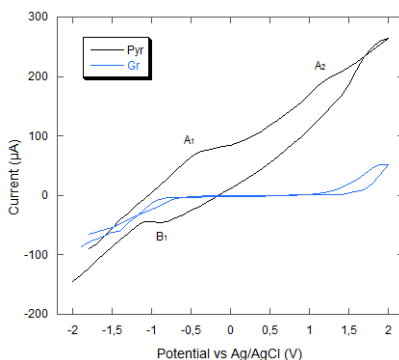


Fig. Voltammograms measured on a graphite electrode in alkaline (pH = 12) solution of sodium sulfide at a potential sweep rate of 50 mV/s, (black line – pyrite impregnated, blue line – graphite)

The electrochemical process occurring on the surface of minerals (chalcopyrite, pyrite) in an alkaline solution of sodium sulfide was studied and it was established that as a result of oxidation on the surface of pyrite electrode compounds FeS, FeS₂, FeOOH are formed at a potential (-0,5 V, +1 V), and on chalcopyrite electrode meta-stable CuFe_(1-x)S₂ as well as Cu₂S, CuS and CuO compounds are formed at potentials -0,7 V, + 0,4 V and +1 V, respectively.

THIOUREA LEACHING OF A GOLD ORE USING STATISTICAL DESIGN

B. Oyun, D. Erdenechimeg

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

The use of thiourea to leach gold from Zaamar and Boroo gold-mining ores of Mongolia has been studied. Chemical analysis of ores was performed using chemical methods and AAS. The mineralogical analysis were performed by XRD method on a "D-500 instrument Simens" XRD. Electrochemical analysis was carried out using potentiometric method on a HI 9017 potentiometer. A rotating electrochemical quartz crystal microbalance (REQCM) was used for kinetics study of metal leaching.

To achieve the best leaching condition a statistical design of experiments was performed. The parameters studied were thiourea (X_1) and ferric (X_2) concentrations and pH (X_3) of solution and the optimizing parameter was gold recovery (Y_e). Table 1 shows experimental plan and gold recovery results. Values of calculated averages of each levels are summarized in Table 2.

Table 1

Parameters and their values corresponding to levels to be studied in experiments

Parametrs	Levels			
	I	II	III	IV
X_1 -Thio· 10^{-2} M	4	6	8	10
X_2 - $Fe_2(SO_4)_3$ · 10^{-3}	2	5	8	11
X_3 - pH	2,5	3	3,5	4

Table 2

Experimental values of partial functions

Function	Levels				Average
	1	2	3	4	
Y_1	53,09	57,55	43,43	52,21	54,36
Y_2	45,53	51,21	57,33	54,36	54,36
Y_3	52,54	53,01	48,53	47,2	54,36

Data analysis shows that the best leaching conditions achieved were as follows: $\text{SC}(\text{NH}_2)_2 = 0,06\text{M}$, $\text{Fe}^{+3} = 0,005\text{M}$, $\text{pH}=3$. At this condition 2 times leaching with a leaching duration of 24 h reveals to the gold recovery up to 96 %.

Acknowledgements

Our appreciation goes to the Foundation of Technology and Science, Mongolia for the financial support.

HAS MORPHOLOGY OF CuO AND Cu₂O NANOPARTICLES REALLY IMPACT ON C–S CROSS-COUPLING REACTIONS?

Y. S. Panova¹, A. S. Kashin², M. G. Vorobiev³, V. P. Ananikov^{1,2}

¹ Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University,

Russian Federation, 198504, Stary Petergof, Universitetsky pr. 26

² N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Russian Federation, 119991, Moscow, Leninsky pr. 47

³ Saint Petersburg State University,

Russian Federation, 199034, Saint Petersburg, Universitetskaya nab. 7

e-mail: panovayulya@yandex.ru

Catalysis by transition-metal nanosized species have become an area of intense research in recent years. Tunable size and morphology of nanoparticles have attracted attention for the development of advanced catalysts. While nanoparticle size is a well-known factor controlling catalytic activity [1], establishing the relationship between the surface structure and property of catalyst is an important task. We investigated these factors in catalysis in case of ligand-free copper oxides (I, II)-catalyzed C–S cross-coupling reaction.

A set of nanosized copper oxides (I, II) of different morphology was prepared (fig.1).

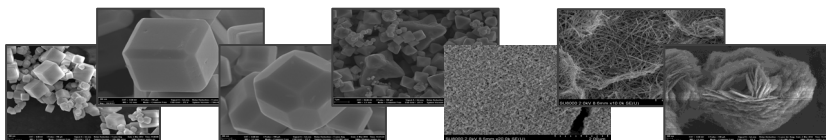


Fig. 1. FE-SEM images of Cu₂O and CuO. Obtained copper oxides (I) were on average 500 nm – 1.2 μm, copper oxides (II) were 9 – 45 nm in size

Received Cu₂O and CuO were used as catalyst in the ligand-free C–S cross-coupling reaction. According FE-SEM data the morphology of all catalysts has been dramatically changed after the reaction (fig.2).

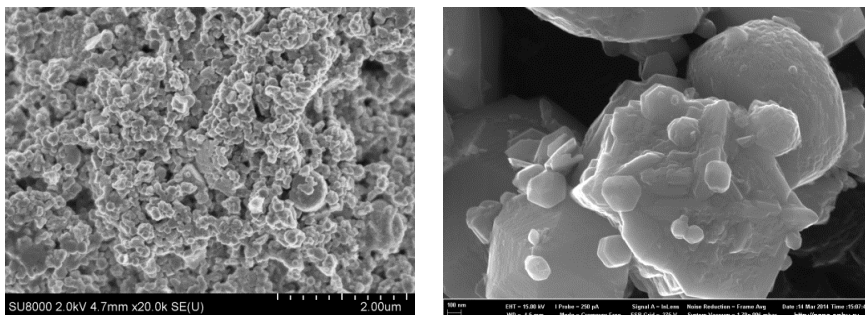


Fig. 2. FE-SEM images of CuO after the reaction

Based on these findings several obvious trends were noted for all catalysts after reaction: 1) formation of round-shape particles maximum 100 nm in size; 2) generation of truncated bipyramids ($< 2\mu\text{m}$); 3) formation of larger agglomerates. In spite of known tendency of catalysts to preserve its surface structures in cross-coupling reactions [2–4] in our case such morphology transformation argues against heterogeneous catalysis or/and serving of Cu_2O and CuO as truly catalysts.

Noteworthy, no significant influence of different morphology of catalysts in terms of yields.

This work has been partially supported by the Saint Petersburg State University (postdoctoral fellowship 12.50.1560.2013) and Russian Foundation for Basic Research (grants 14–03–01005 and 15–33–20536).

The research was supported by research centres “Magnetic Resonance Research Centre”, “Centre for X-ray Diffraction Studies”, “Chemical Analysis and Materials Research Centre”, “Centre for Optical and Laser Materials Research”, “Nanotechnology Interdisciplinary Centre”, “Molecular and cell technologies centre” of St. Petersburg State University.

References

1. Ranu B.C., Dey R. // *Chem. Sus. Chem.*, 2012, 5, 22–44.
2. Kamal A., Srinivasulu V. // *Adv. Synth. Catal.*, 2013, 355, 2297–2307.
3. Botteselle G.V., Godoi M. // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2012, 365, 186–193.
4. Jammi S., Sakthivel S. // *J. Org. Chem.*, 2009, 74, 1971–1976.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абдуллаева Ф. А. 54
Абель А. С. 127
Абиева Х. М. 134
Аверин А. Д. 127, 150, 204,
225, 229, 233
Азимзаде Р. Д. 134
Айсудакова О. П. 76
Аликина Е. Н. 50, 58
Амосова С. В. 171, 221
Андреева А. И. 20
Анохин М. В. 204, 233
Антошкина Е. Г. 48
Аришина К. В. 22
Афанасьева М. М. 92
Ахмадиев Н. С. 198
Ахметова В. Р. 198

Б

Бабенко И. А. 239, 240
Бабенко Т. А. 24
Бабкин В. А. 165
Барков А. Ю. 179
Бартуль А. В. 181
Бахтеева Е. И. 129
Башкирова А. А. 212
Бегунов Р. С. 140, 212
Безрядин С. Г. 76
Белецкая И. П. 127, 150,
204, 225, 229, 233
Беспалов А. В. 241
Бешкенадзе И. А. 38
Бобков А. С. 243, 269
Бобровский С. И. 130, 206
Богатова И. Б. 88
Бокач Н. А. 22, 44, 138

Болотин Д. С. 26, 44
Болотова А. А. 28
Бондарев Д. А. 241
Ботвина Т. М. 30
Брюзгина А. В. 273
Буев Е. М. 132
Будагова Р. Н. 134
Буров О. Н. 136, 210
Бурый Д. С. 183
Бутуханова Е. С. 138
Буянова Е. С. 253, 261, 283

В

Валуева К. Е. 190
Валяева А. Н. 140
Васильева А. Ю. 32
Васильева И. Е. 90
Василькова Н. О. 142
Вашурин А. С. 109
Великородов А. В. 213, 231
Веревочкин А. А. 215
Верещагин А. Н. 130
Викулова Е. С. 56, 103
Вильмс А. И. 239, 240
Вильянен Д. В. 34
Вишенкова Д. А. 245
Власенко М. П. 144
Волкова Н. Е. 83, 249
Воронина А. А. 109
Воронов А. С. 36

Г

Гаврилова Л. Я. 249
Гаджиева А. Б. 52
Галайда А. П. 82
Ганин А. С. 154

Гардионов С. В. 227
Гарифулин М. Р. 146
Гасанова О. А. 247
Гашевская А. С. 148
Гогаладзе М. А. 38
Голубева А. С. 32
Горбацевич Г. И. 40
Горбенко И. В. 154
Градинар А. В. 190
Григорова О. К. 150
Григорьева Д. В. 152
Грингольц М. Л. 192
Гринёв В. С. 152
Гусар А. О. 42
Гусейнов Ф. И. 146
Гусейнов Э. Р. 54
Гуринович Н. С. 155

Д

Дегтев М. И. 58
Демакова М. Я. 26, 44
Денисов М. С. 157
Дерябина К. М. 249
Джемилев У. М. 169
Димова Л. М. 101, 107
Дмитриева О. И. 200
Домышева В. М. 46
Дорожко Е. В. 148
Дорофеев О. Ю. 167
Дробышев А. И. 97, 99

Е

Егорова А. Ю. 152, 188, 202,
215
Елина В. В. 159
Емельянова Е. С. 46
Емельянова Ю. В. 253, 261
Еремеева Н. М. 161
Ефремов А. Н. 48

Ж

Жданова Т. А. 50
Жидков Д. А. 74
Жоржолиани Н. Б. 38

З

Заболоцкий В. И. 241
Зайцев В. П. 194
Залов А. З. 52
Зейналов С. Б. 54
Землякова Е. О. 163
Зиминов А. В. 177
Знойко С. А. 109
Золотарева Е. Е. 165
Зубаткина Л. В. 249
Зуев А. Ю. 281, 285

И

Ибрагимов А. Г. 169
Иванов А. В. 167
Иванова В. Ю. 76
Ивонин М. А. 142
Ильин И. Ю. 56, 103
Ильина М. Г. 251
Иргашев Р. А. 208
Исмагилов Р. А. 169
Ишигеев Р. С. 171

К

Казанцева А. Д. 253
Кантор Г. Я. 94
Карпова Е. И. 227
Караковская К. И. 56
Карюхина О. Н. 58
Катаева А. Ю. 86
Кашкин П. М. 173
Квашина Т. С. 60
Ким Д. Г. 129
Кириллов Н. Ф. 173

Клецкий М. Е. 210
Клоос О. В. 62
Клюшкин А. Р. 64
Кнутов Д. С. 58
Ковальчук Т. В. 40
Козинская Л. К. 175
Козинский Р. К. 66
Колганова А. И. 177
Комиссарова О. А. 200
Коншин В. В. 183
Корнюшова Е. А. 68
Коробейникова Е. Ю. 70
Королева Г. Н. 36, 86
Коротчаев В. Ю. 179
Короткова Е. И. 148, 245
Косарев А. В. 255
Костров А. И. 263
Котенёва Е. А. 257
Котович И. В. 179
Котомкин А. В. 259
Кривчун М. Н. 217
Крутский Ю. Л. 60, 111
Крылов А. А. 261
Кузнецов С. В. 181
Кузнецова Е. Е. 72
Кузьмин И. А. 109
Кузьмин И. И. 74
Кузьминых М. М. 263
Кузякин Д. В. 76
Кукушкин В. Ю. 22, 44, 138
Кулиев К. А. 78, 80
Кунц Е. Ю. 101
Курохтина А. А. 265, 289

Л

Лаврова О. М. 146
Лагода Н. А. 265
Ларина Е. В. 265, 289
Левашов А. С. 183

Легкая Д. А. 267
Леоненко И. И. 105
Леонов К. А. 184
Липин К. В. 186
Литвинцев Н. Н. 243, 269
Логинова Н. В. 40
Лукьянов Б. С. 200
Лукьянова М. Б. 200
Лютвализаде И. С. 134

М

Майорова О. А. 188
Маклакова А. В. 82
Максимов Е. А. 188
Малай В. И. 200
Малинович Д. А. 171
Мальцев Г. В. 105
Малюкова Т. С. 84
Мардоленова И. А. 279
Маркус Д. В. 109
Маслаков П. А. 271
Меркулов Д. А. 70
Минеева Л. А. 34
Миронович Л. М. 190
Михайлова К. А. 86
Михайловская З. А. 22, 283
Морозов П. Г. 210
Моронцев А. А. 192
Мошкин В. С. 132
Муханов Е. Л. 200

Н

Надирова М. А. 194
Насертдинова А. Д. 146
Насыбуллин Р. Ф. 130, 196
Неверная О. Г. 247
Недвецкая Г. Б. 62, 96
Непомнящих А. Д. 86
Нижельская Е. А. 86

Никитин И. В. 219
Никифорова Е. А. 173
Никулина Т. Д. 88
Новиков А. С. 26
Новиков С. В. 74
Нуртдинова Г. М. 198

О

Ожогин И. В. 200
Орлов Ю. Д. 259
Осипов А. К. 202

П

Панова Л. Г. 161
Пантелеева В. В. 263
Панченко С. П. 204
Пасека А. Е. 84
Пахомов П. М. 277
Пензик М. В. 221
Первова И. Г. 271
Пестерева Н. Н. 257
Пестов А. В. 163, 223
Петова М. В. 76
Петровский С. К. 155
Пирязев Д. А. 56
Писцов М. Ф. 146
Питайкина А. О. 84
Погодаева Н. Н. 181
Подольникова А. Ю. 190
Подшивалова Д. В. 90
Попова Т. В. 64
Потапов В. А. 171, 221
Пяткова А. Е. 84

Р

Разумов М. И. 109
Ракова О. В. 48
Рамш С. М. 177
Рахимова Е. Б. 169

Рогозин И. В. 94
Рудик В. В. 273
Русакова Н. П. 259
Рыжков Ф. В. 206

С

Савинов С. С. 97, 99
Савицкий В. Р. 247
Садыгова Г. К. 134
Сажина А. А. 212
Сазонова А. В. 92
Сафрыгин А. В. 208
Свешникова Е. С. 161
Свинцицкая Н. И. 217
Седнев А. Л. 275
Селезнев Р. В. 94
Селюнина Л. А. 30
Семенюк Ю. П. 210
Ситникова В. Е. 277
Симакина Я. И. 74
Скрипинец Ю. В. 105
Скрипов Н. И. 279
Слепухин П. А. 163, 223
Смирнов А. С. 138
Смоленцев А. И. 103
Собенина Л. Н. 167
Соколов А. А. 212
Соколова О. О. 196
Солдатова Ю. А. 96
Соловьева Н. Д. 267
Сосновских В. Я. 132, 179, 208
Стебеньков А. М. 255
Стебенькова Н. А. 255
Степарук А. С. 281
Степкина Н. Н. 213
Стеренчук Т. П. 279
Стрелков В. Д. 241
Стулова Е. Г. 215
Сухов Б. Г. 181

Т

- Терентьев Р. А. 84
 Тимофеева А. А. 283
 Тимофеева А. Д. 97
 Тихомиров В. А. 192
 Титов К. С. 217
 Титова А. Д. 99
 Толмачева В. С. 68
 Трофимов Б. А. 167, 181
 Трофимова Н. Н. 165
 Туровцев В. В. 259
 Тутов М. В. 227
 Тырков А. Г. 159

У

- Урнышева Н. А. 101
 Уротадзе С. Л. 38
 Урусова А. С. 273
 Утин С. В. 241

Ф

- Фалетров Я. В. 40
 Федик Н. С. 136
 Федосеев И. С. 103
 Федосеев С. В. 186
 Федосенко А. А. 105
 Федотова К. П. 219
 Фефелова А. А. 107
 Филатова М. П. 192
 Филиппов А. С. 221
 Филиппова А. А. 109
 Фомин В. Н. 42
 Фурман М. А. 177

Х

- Хамитов Э. М. 251
 Хижняк С. Д. 277

Ц

- Цветков Д. С. 275, 281, 285
 Цветкова Н. С. 285
 Целуйкин В. Н. 247
 Целуйкина Г. В. 247

Ч

- Чадина В. В. 188, 247
 Частоедова Ю. Б. 32
 Чеботарёв В. К. 84
 Чевела В. В. 76
 Чемезов А. И. 223
 Черепанов В. А. 82, 273
 Черниченко Н. М. 225, 229
 Чернышева Г. Н. 219
 Чушенков В. И. 111

Ш

- Шабанова Е. В. 34
 Шамсутдинов А. Ш. 287
 Шапкин Н. П. 227
 Шапкина В. И. 227
 Шарифова С. К. 54
 Шатохина Н. С. 113
 Шаулина Л. П. 20, 24, 32, 113
 Шербунина Т. В. 140
 Шевчук В. Н. 229
 Шеин А. Б. 263, 287
 Шмидт А. Ф. 265, 289
 Шустова Е. А. 231

Щ

- Щекина Ю. А. 200
 Щербакова В. С. 167
 Щурова Н. А. 159

Э

- Элинсон М. Н. 130, 196, 206

Я

Якушев А. А. 233

Ярош Е. В. 289

А

Ananikov V. P. 297

В

Badnainyambuu Z. 120, 124

Batdulam B. 115, 119

Bolormaa O. 115, 119

С

Chulkova I. V. 291

Д

Derina K. V. 291

Dogadina A. V. 236

Dorozhko E. V. 291

Е

Erdenechimeg D. 293, 295

Ж

Javzan G. 122

К

Kashin A. S. 297

Kazakova A. N. 235

Korotkova E. I. 291

Л

Lylina M. M. 117

М

Maralmaa B. 293

Н

Nemeryuk A. M. 117

О

Oyun B. 295

П

Panova Y. S. 297

Р

Ragchaa J. 119

С

Sanjaasuren R. 122

Svintsitskaya N. I. 236

Т

Taishibekova E. K. 291

Trifonov R. E. 236

Tserenkhand B. 120, 122, 124

Tsogtgerel D. 120, 122, 124

У

Undarmaa A. 124

Undarmaa N. 124

В

Vorobiev M. G. 297

Спонсор конференции



ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ЗАВОД

ФАРМАСИНТЕЗ

ОАО «Фармасинтез» – одна из крупнейших фармацевтических компаний России, специализирующаяся на выпуске препаратов для лечения тяжёлых хронических заболеваний – туберкулёза, ВИЧ/СПИДа, онкологических и гематологических патологий.

Лидер по производству противотуберкулезных препаратов в России.

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

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

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

Компания «Фармасинтез» занимает первое место в Рейтинге хозяйствующих субъектов Иркутской области.

Научное издание

Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи – 2015

Тезисы докладов
Международной научной конференции,
посвященной 70-летию Победы
в Великой Отечественной войне

ISBN 978-5-9624-1237-5

***Материалы печатаются
в авторской редакции***

Темплан 2015 г. Поз. 8
Подписано в печать 28.04.2015 г. Формат 60x90 1/16
Уч.-изд. л. 10,6. Усл.-печ. л. 19,1. Тираж 200 экз. Заказ 40

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИГУ
664003, Иркутск, бульвар Гагарина, 36