

К 55-летию РУДН

**ТРЕТЬЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ
(с международным участием)
«УСПЕХИ СИНТЕЗА
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ»**

Москва, 21–25 апреля 2014 г.

ЧАСТЬ 2

*Секции «Неорганическая и координационная химия»,
«Физическая и коллоидная химия»*

Тезисы докладов

**Москва
Российский университет дружбы народов
2014**

УДК 547(063)
ББК 24.2
Т66

При поддержке Российского фонда фундаментальных исследований

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Председатель –

доктор химических наук, академик РАН, директор ИОХ РАН *М.П. Егоров*

Сопредседатели программного комитета:

доктор физико-математических наук, профессор, академик РАО, ректор РУДН *В.М. Филиппов*,
доктор химических наук, профессор РУДН *Л.Г. Воскресенский*

Заместители председателя:

доктор химических наук, член-корреспондент РАН, зав. лаб. Центра фотохимии РАН *С.П. Громов*,
доктор химических наук, член-корреспондент РАН, зав. лаб. ИОХ РАН *В.П. Анаников*

Члены программного комитета:

Prof. Saverio Florio, University of Bary, Italy,

д.х.н., профессор, зав. кафедрой Ставропольского государственного университета *А.В. Аксенов*,
д.х.н., профессор, зав. кафедрой Уральского федерального университета (г. Екатеринбург)

В.А. Бакулев,

д.х.н., профессор, РУДН *А.В. Варламов*,

к.х.н., доцент, РУДН *Н.У. Венковский*,

д.х.н., профессор, почетный работник науки РФ, РУДН *В.В. Давыдов*,

д.х.н., профессор, заслуженный деятель науки РФ, РУДН *Б.Е. Зайцев*,

д.х.н., член-корреспондент РАН, зав. лабораторией полупроводниковых и диэлектрических
материалов ИОНХ РАН *А.Д. Изотов*,

д.х.н., профессор, декан химического факультета МПГУ *Г.З. Казиев*,

д.ф.н., профессор, проректор по научной работе, РУДН *Н.С. Кирабаев*,

д.х.н., профессор, РУДН *О.В. Ковальчукова*,

д.х.н., профессор, РУДН *Ю.М. Серов*,

д.х.н., профессор, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко
НАН Украины (г. Донецк) *С.В. Толкунов*,

д.х.н., профессор, академик РАИН, зав. отделом ИНХС РАН им. А.В. Топчиева *В.Ф. Третьяков*,

д.х.н., профессор, зав. кафедрой Омского государственного университета *А.С. Фисюк*,

д.х.н., профессор, зав. отделом катализа ИНХС РАН им. А.В. Топчиева *М.В. Цодиков*,

д.х.н., в.н.с. МГУ им. М.В. Ломоносова *М.А. Юровская*,

д.х.н., профессор, РУДН *В.Д. Ягодовский*

Т66 Третья Всероссийская научная конференция (с международным участием): «Успехи синтеза и комплексообразования» : тезисы докладов. Москва, 21–25 апреля 2014 г. – Москва : РУДН, 2014.

ISBN 978-5-209-05763-5

Ч. 2: Секции «Неорганическая и координационная химия», «Физическая и коллоидная химия». – 242 с. : ил.

ISBN 978-5-209-05765-9 (ч. 2)

Конференция посвящена 55-летию РУДН.

ISBN 978-5-209-05765-9 (ч. 2)

ISBN 978-5-209-05763-5

© Коллектив авторов, 2014

© Российский университет дружбы народов,
Издательство, 2014



Дорогие коллеги!

От лица организационного комитета рад приветствовать Вас в стенах Российского университета дружбы народов среди участников 3-й Всероссийской научной конференции (с международным участием) "Успехи синтеза и комплексообразования". Эта конференция, впервые организованная в 2011 году, становится регулярным событием в научной жизни химического сообщества пост - советского пространства. В 2014 году конференция посвящается 55-летию Российского университета дружбы народов. Созданный в 1960 году, университет имеет обширные и прочные международные связи как с отдельными зарубежными вузами, так и с международными организациями. РУДН — член Международной ассоциации университетов, член Евразийской ассоциации университетов, имеет более 160 договоров о сотрудничестве с зарубежными университетами и научными центрами, сотрудничает с Международной организацией Франкофонии, Ассоциацией университетов столиц Европы, европейской Ассоциацией международного образования. Принимает участие в программах и форумах ООН, ЮНЕСКО, Совета Европы и иных международных и межправительственных организаций. Является одним из учредителей Сети сотрудничества университетов Европы и Центральной Азии, Академической сети университетов стран Восточной и Южной Европы, принимает участие в деятельности организации университетов стран Черноморского бассейна, участник Зальцбургских семинаров (Австрия) работников высшей школы. За 55 лет Университет получил всемирную известность и завоевал заслуженный авторитет как крупный учебно-научный центр, многие годы занимающий место в пятерке лучших российских университетов.

Статистика участия в нашей конференции показывает, что интерес к ней неуклонно растет: если в 2011 году для участия зарегистрировались 230 участников, в 2012 году - 375, то в 2014 году - уже 520 человек!

География участия - вся Россия от Владивостока до Калининграда, Армения, Грузия, Азербайджан, Украина, Беларусь, США, Германия, Великобритания и Вьетнам. Особенностью нашей конференции является большое число молодых участников, которые выступают с устными и постерными докладами наряду с признанными профессионалами. Как и раньше, работа конференции будет проходить по трем секциям: Органической химии, Неорганической химии и Физической и коллоидной химии. Мы постарались пригласить интересных лекторов (среди которых декан химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова академик РАН В.В. Лунин, д.х.н., член-корреспондент РАН, зав. лаб. ИОХ РАН В.П. Анаников, д.х.н., член-корреспондент РАН, зав. лаб. Центра Фотохимии РАН С.П.Громов и д.х.н, член-корреспондент РАН, директор химико-технологического факультета УрФУ, В. Л. Русинов) и представителей редакций журналов, в которых все вы публикуете результаты своей научной работы.

Желаю Вам плодотворной работы, интенсивного обмена мнениями и новых креативных научных идей.

Председатель организационного комитета,

д.х.н., профессор, декан факультета ФМиЕН РУДН



Л.Г. Воскресенский

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

АДАПТИВНЫЙ КАТАЛИЗ КОМПЛЕКСАМИ И НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ В СОВРЕМЕННОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В.П. Анаников

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, Российской академии наук,
Ленинский пр. 47, Москва. эл.почта: val@ioc.ac.ru*

Современный тонкий органический синтез является краеугольным камнем высокотехнологичных производств и составляет основу химической промышленности, фармацевтики и материаловедения. Не смотря на продолжительную и очень яркую историю развития органического синтеза в последние десятилетия, все базовые производства по-прежнему основаны исключительно на ограниченном числе исходных соединений. В то же время крупные природные источники органических соединений в подавляющем большинстве случаев представляют собой смеси (биомасса, нефть, природный газ, и пр.). Необходимость выделения в индивидуальной форме, обязательной очистки и экстенсивные многошаговые последовательности синтеза органических молекул приводят к высокой стоимости продуктов реакций, большим затратам энергии, потерям составляющих компонентов (е-фактор) и загрязнению окружающей среды.

В связи с чем, первостепенное значение имеет создание высокоэффективных катализаторов для решения одной из ключевых задач современного органического синтеза - разработки методов селективного получения ценных органических продуктов из смесей исходных соединений и природных источников. Ключевым направлением в данной области является дизайн синтетических методов нового поколения на основе адаптивных каталитических систем [1].

Целью работы является разработка методов получения целевых органических продуктов из дешевого и легкодоступного природного сырья. Для решения этой задачи были разработаны специальные каталитические системы, обладающие уникальными свойствами: стерео- и региоселективностью в сочетании с высокой избирательностью по отношению к отдельным компонентам смеси стартовых соединений.

Литература

[1] Ananikov V.P. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 3550; *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 17640; *J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 11117; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6637; *Organometallics* **2012**, 31, 1595; *Organometallics* **2012**, 31, 2302; *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1596; *Chem. Eur. J.*, **2011** 17, 12623; *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 2332.

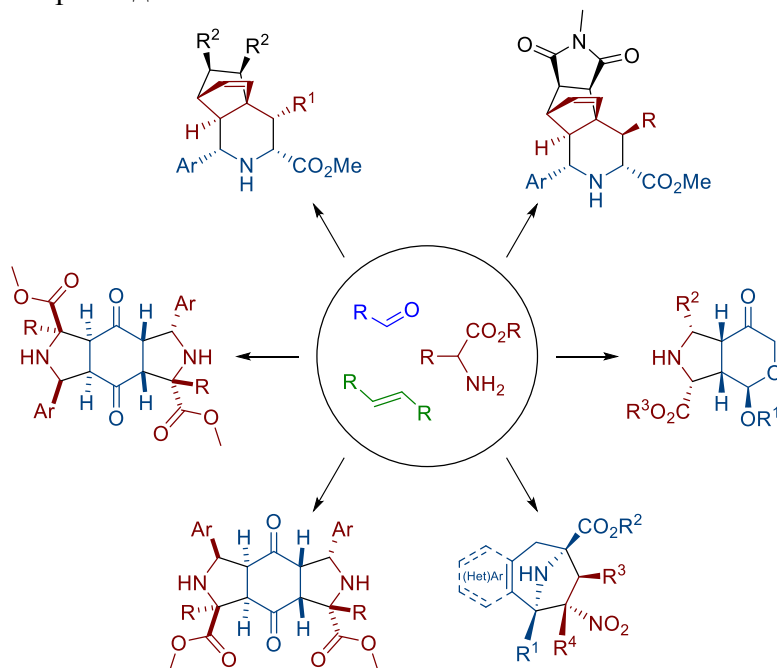
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А.П. Антончик

*Max-Planck Institut für Molekulare Physiologie, Chemische Biologie, Otto-Hahn-Strasse 11,
Dortmund 44227, Germany*

*Technische Universität Dortmund, Fakultät für Chemie und Chemische Biologie, Chemische
Biologie, Otto-Hahn-Strasse 6, Dortmund 44227, Germany
e-mail: andrey.antonchick@mpi-dortmund.mpg.de*

Реакции циклоприсоединения представляют важный метод синтеза сложных соединений. Широкое применение реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения основано на том факте, что желаемые продукты могут быть получены с высоким выходом и стереоконтролируемо. Наиболее привлекательной чертой 1,3-диполярного циклоприсоединения азометиновых илидов является возможность синтезировать пирролидины с несколькими стереоцентрами в один шаг. Разработка методов энантиоселективного циклоприсоединения стала предметом интенсивных исследований. В докладе обсуждаются синтетические и стереохимические аспекты применения 1,3-диполярного циклоприсоединения в каталитическом энантиоселективном синтезе.^[1-5]



Литература

- [1] M. Potowski, J. O. Bauer, C. Strohmman, A. P. Antonchick, H. Waldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9512-9516.
- [2] M. Potowski, M. Schurmann, H. Preut, A. P. Antonchick, H. Waldmann, *Nat. Chem. Biol.* **2012**, *8*, 428-430.
- [3] R. Narayan, J. O. Bauer, C. Strohmman, A. P. Antonchick, H. Waldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12892-12896.
- [4] M. Potowski, A. P. Antonchick, H. Waldmann, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7800-7802.
- [5] H. Takayama, Z. J. Jia, L. Kremer, J. O. Bauer, C. Strohmman, S. Ziegler, A. P. Antonchick, H. Waldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12404-12408.

КАЧЕСТВО ОБРАЗОВАНИЯ – ОСНОВА ЭКОНОМИЧЕСКОГО ПРОЦВЕТЕНИЯ РОССИИ

В.В. Лунин

Химический факультет

Московского государственного Университета имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: dekanat@chem.msu.ru

Химия - это самостоятельная научная дисциплина, имеющая четкий предмет и систему законов и правил. Сохранение традиций и дальнейшее развитие школьного химического образования, возможно только при самом высоком уровне преподавания химии во всех общеобразовательных средних школах. Очевидно, чем выше уровень подготовки абитуриентов, тем выше и будущий уровень образования студентов, тем выше КАЧЕСТВО ОБРАЗОВАНИЯ, которое получают наши выпускники.

В настоящий момент проекторы многих ВУЗов, отвечающие за организацию учебного процесса, обеспокоены низким уровнем подготовки выпускников общеобразовательных средних школ России.

По данным Департамента образования города Москвы (<http://www.educom.ru/>) в этом году, так же как и в предыдущие годы, более 55% выпускников школ выбрали в качестве ЕГЭ экзамен по обществознанию, 20% экзамен по истории, 22% по иностранному языку. Лишь 10% выпускников выбрали экзамен по химии, 15% по физике и 2% по географии.

Химия - ключевая область экономики и требует серьезного преподавания предмета в школе. Естественно - научное образование в России не может быть разделено на обязательное и необязательное, один час химии в неделю, который выделяется в соответствии базисным учебным планом России, не может вызвать мотивацию у школьников к изучению химии, то же относится к преподаванию физики и биологии.

Национальное достояние России не ОАО "Газпром", а образование и наука, без высокого качества образования и развития науки не может быть процветающей страны.

СИНТЕЗ БЕНЗОАЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЙ ТРАНСФОРМАЦИЕЙ МАКРОЦИКЛА БЕНЗОКРАУН-ЭФИРОВ И СОЗДАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ

С.П. Громов¹, С.Н. Дмитриева¹, А.И. Ведерников¹, Е.Н. Ушаков^{1,2}, Л.Г. Кузьмина³

¹Центр фотохимии РАН, Москва, Россия

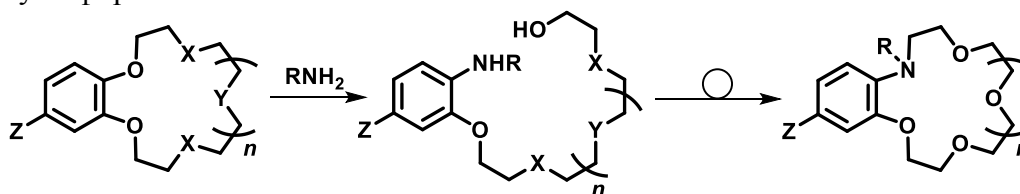
e-mail: spgromov@mail.ru

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

В настоящее время особый интерес представляет использование фрагментов азакраун-эфиров, в которых атом азота непосредственно соединен с бензольным циклом, в составе светочувствительных лигандов, прежде всего хромогенных, флуоресцентных и фотохромных. Однако большинство функциональных производных 1-аза-2,3-бензокраун-эфиров практически недоступны описанными в литературе методами.

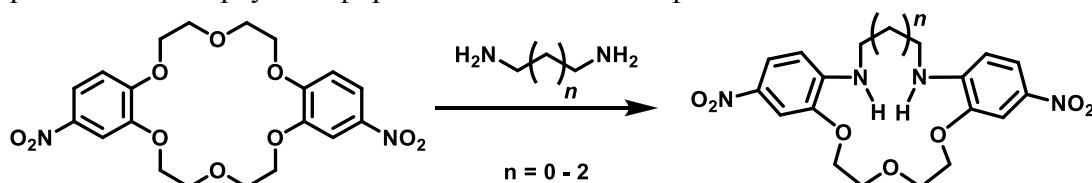
Нами открыта и развивается новая методология синтеза функциональных производных бензоазакраун-эфиров методом ступенчатой трансформации макроцикла бензокраун-эфиров.



$n = 0 - 3$; $Z = \text{CHO}, \text{NO}_2$; $X = Y = \text{O}, \text{S}$; $R = \text{H}, \text{Alkyl}$

Всесторонне исследованы пространственная структура и комплексообразующая способность как исходных бензокраун-эфиров, так и полученных из них бензоазакраун-эфиров и их структурных аналогов. Установлено, что способность производных *N*-алкилбензоазакраун-эфиров образовывать комплексы с катионами металлов и аммония намного превышает таковую способность производных *N*-фенилазакраун-эфиров, а в некоторых случаях и бензокраун-эфиров, с тем же размером макроцикла. Причина заключается в высокой степени предорганизации макроцикла *N*-алкилбензоазакраун-эфиров для образования комплексов с катионами металлов и аммония, в которую наибольший вклад вносит более выраженная электронодонорность атома азота.

Предложен новый подход к синтезу неизвестных ранее динитродибензодиазакраун-эфиров, основанный на одностадийной трансформации макроцикла *цис*-изомера динитродибензо-18-краун-6-эфира под действием алифатических диаминов.



Синтезированы стироловые красители, содержащие фрагмент *N*-метилбензоазакраун-эфира. Детальное исследование методами электронной, ЯМР-спектроскопии и РСА показало высокую эффективность этих соединений в качестве оптических молекулярных сенсоров на катионы щелочных и щелочноземельных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Российской академии наук

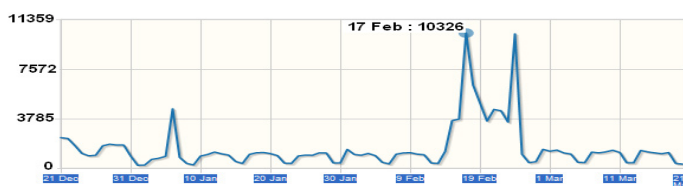
**ЖУРНАЛ “ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ”
 (“RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN”) – ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ**

Г.Н. Коннова

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
e-mail: izvan@ioc.ac.ru*

Журнал "Известия академии наук. Серия химическая" основан в 1936 году и, начиная с 1952 года, публикуется на английском языке под названием *Russian Chemical Bulletin*.. В 2014 году журналу исполняется 78-лет. За эти годы журнал стал одним из ведущих российских периодических изданий по химии. На русском языке журнал издается Российской академией наук, в то время как англоязычная версия публикуется издательством Springer. В редколлегию журнала входят известные ученые-химики, в частности, тринадцать действительных членов и десять членов-корреспондентов РАН.

Среди всех российских научных журналов имеет наивысший показатель числа скачиваний полнотекстовых файлов статей: 173221 в 2008 г., 290849 в 2009 г. и с 2010 г. в среднем более **1000** скачиваний **ежедневно** (данные издательства Springer). Число скачиваний за три месяца:



Обе версии журнала реферируются и цитируются ведущими реферативными журналами, в том числе, Chemical Abstracts, Chemical Titles, Current Contents/Physical, Chemical and Earth Sciences, Reaction Citation Index, Science Citation Index, Science Citation Index Expanded, The ISI Alerting Services, Chemistry Citation Index, Energy Research Abstracts и др., и включены в электронные базы данных: Web of Science, Scopus и др.

Журнал публикует материалы, содержащие **результаты оригинальных исследований**, в виде *полных статей, кратких сообщений и писем редактору*, а также **авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи** по актуальным вопросам химической науки.

К публикации принимаются материалы по всем направлениям химической науки, в том числе по всем направлениям химической науки, а также статьи междисциплинарного характера. Кроме обычных номеров, содержащих материалы по разным направлениям химической науки, журнал выпускает **специализированные номера**. В настоящее время подготовлены выпуски по металлоорганической химии ((№ 4 2014), медицинской химии (№ 5 2014), химии растительных веществ, химической физике.

Журнал публикует работы *независимо от государственной и ведомственной принадлежности авторов* (не только РФ, не только РАН, рекомендации академика не требуется).

Журнал имеет нелимитированный объем номера. Все подготовленные статьи сразу идут в текущий номер. Хорошо подготовленные статьи выходят в свет через **2–4 месяца** (*статьи с участием аспирантов* рассматриваются в первую очередь).

Всех авторов, имеющих новый интересный материал, приглашаем принять участие в подготовке выпусков журнала «Известия АН. Серия химическая».

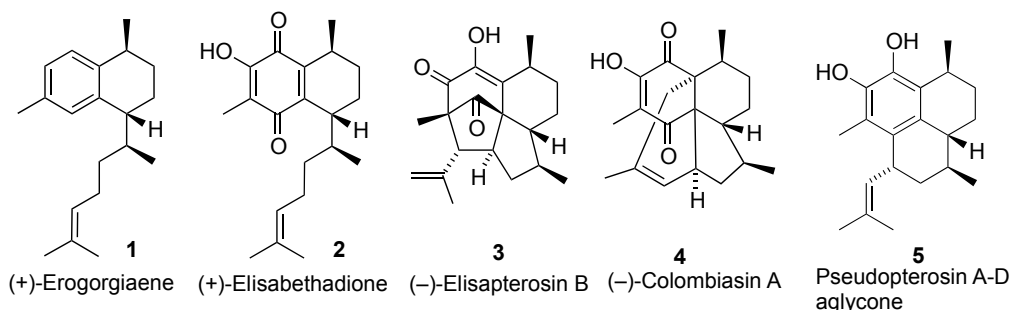
Адрес электронной почты: incoming@ioc.ac.ru (для новых статей), телефон: 8 (499) 137-69-97.

CATALYTIC ASYMMETRIC CROTYLATION: METHOD DEVELOPMENT AND APPLICATION IN TOTAL SYNTHESIS

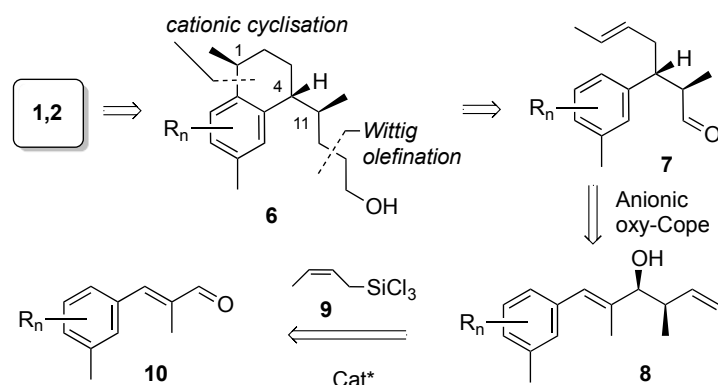
P. S. O'Hora, C. A. Incerti-Pradillos, M. A. Kabeshov, S. A. Shipilovskikh, A. E. Rubtsov, and
A. V. Malkov*

Loughborough University, Loughborough, LE11 3TU, UK; Perm State University, Russia
e-mail: a.malkov@lboro.ac.uk

Secondary metabolites **1-4** isolated from marine soft coral *Pseudopterogorgia elisabethae* exhibit a wide range of useful biological properties, which include anti-tubercular, anti-inflammatory, antimicrobial and analgesic activities [1]. The analgesic properties are superior to industry standards such as Indomethacin. As a result, partially purified gorgonian extracts are used in commercial skin care products [2].



Herein, we present a novel general strategy for a scalable enantioselective total synthesis of diterpenes **1** and **2**. Synthetically, a major challenge associated with the synthesis of these compounds is the control of the three stereocentres. Our principal strategy is based on the asymmetric crotylation of cinnamyl-type aldehyde **10** with *Z*-crotyltrichlorosilane **9** to produce homoallylic alcohol **8** with a set of stereogenic centers that will be used to control the stereochemistry of oxy-Cope rearrangement (**8** → **7**) and the subsequent transformations towards the advanced intermediate **6**. Development of the asymmetric crotylation method, completion of the total synthesis of (-)-elisabethadione and (-)-erogorgiaene and preliminary biological evaluation of these compounds will be discussed in detail.



References

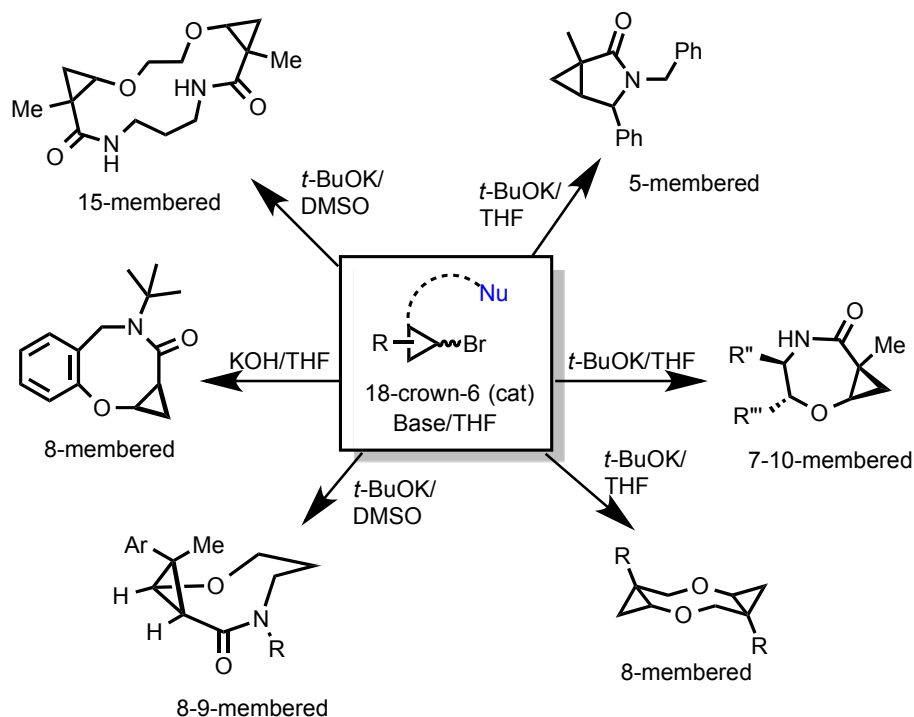
- [1] A. D. Rodriguez, C. Ramirez, *J. Nat. Prod.* **2001**, *64*, 100-102.
[2] A. Kijjjoa, P. Sawanwong, *Mar. Drugs* **2004**, *2*, 72-82.

USING RING STRAIN TO CONQUER TRANSANNULAR STRAIN: SMALL RING-TEMPLATED CYCLIZATIONS EN ROUTE TO MEDIUM HETEROCYCLES

Marina Rubina, Pavel Ryabchuk, Andrew Edwards, Michael Rubin

*Department of Chemistry, University of Kansas,
1251 Wescoe Hall Drive, Lawrence, KS 66045, USA
e-mail: mrubin@ku.edu*

An efficient and highly diastereocencentric reaction of bromocyclopropanes with various nucleophiles have been developed in our laboratories [1-7]. This reaction involves a base-assisted dehydrohalogenation to produce a highly reactive cyclopropene intermediate, which undergoes subsequent nucleophilic addition across the strained C=C bond. Different intramolecular modes of this reaction will be presented. Possibilities for assembly of heterocyclic scaffolds with various ring sizes, including enantiomerically pure medium heterocycles, will be demonstrated. The mechanism and the factors responsible for the high diastereoselectivity of this transformation will be discussed.



References

- [1] Alnasleh, B. K.; Sherrill, W. M.; Rubina, M.; Banning, J.; Rubin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6906-6907.
- [2] Banning, J. E.; Prosser, A. R.; Rubin, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1488-1491.
- [3] Prosser, A. R.; Banning, J. E.; Rubina, M.; Rubin, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3968-3971.
- [4] Banning, J. E.; Prosser, A. R.; Alnasleh, B. K.; Smarker, J.; Rubina, M.; Rubin, M. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3968-3986.
- [5] Ryabchuk, P.; Rubina, M.; Xu, J.; Rubin, M. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1752-1755.
- [6] Banning, J. E.; Gentillon, J.; Ryabchuk, P.; Prosser, A. R.; Rogers, A.; Edwards, A.; Holtzen, A.; Babkov, I. A.; Rubina, M.; Rubin, M. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 7601-7616.
- [7] Ryabchuk, P.; Edwards, A.; Gerasimchuk, N.; Rubina, M.; Rubin, M. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 6010-6013.

Российская академия наук и IOP Publishing

Обзорный журнал

Успехи химии (Russian Chemical Reviews)

Журнал имеет самый высокий
импакт фактор среди
русских научных журналов
по химии

2.299 (ISI за 2012),
2.813 (5-летний)

Журнал выплачивает авторам гонорар
25 \$/журн.стр.

**Успехи химии**

Журнал доступен в более чем 300
библиотеках России. Ежегодное
скачивание – свыше 49 тыс. обзоров.
Электронная версия представлена на
платформах e-LIBRARY, Math-Net и
на сайте журнала www.uspkhim.ru.

На сайте журнала в свободном
доступе находятся

- полные тексты статей 1960-2004 гг.;
- библиография к каждому обзору,
включающая аннотацию, а также
выходные данные соответствующей
англоязычной версии, начиная с 1960 г.;
- содержание следующего номера;
- список статей, принятых к публикации;
- полнотекстовый поиск по ключевым
словам и поиск по фамилиям авторов.

Подача материалов и всех сопутствующих
документов производится в электронном
виде через электронную почту или
интернет-систему Manuscript submission
system на сайте журнала.
БУМАЖНАЯ ВЕРСИЯ НЕ ТРЕБУЕТСЯ.

Тел. +7(499)135-87-97
E-mail: uspkhim@gmail.com
Зав. редакцией Позднякова Юлия
Александровна

Russian Chemical Reviews

Журнал доступен в более чем 700
библиотеках по всему миру.
Ежегодное скачивание – до 75 тыс.
обзоров.

Электронная версия представлена
на платформе IOP Publishing
(iopscience.iop.org) в виде PDF и HTML
(с 2013 г.) файлов.

Успехи химии**Russian Chemical Reviews**Представление обзоров

- Электронные версии обзоров
всегда выходят в цвете.
- Возможно представление
видеоаннотаций и видеороликов
иллюстративного материала.
- Страницы русской и английской
версий совпадают с №1 2012 г.

Сроки публикации

от 3 мес. до 1 года
(для сравнения, сроки публикации
в Chem. Rev. от 3 мес. до 1.5 лет)
С 2014 г. русскоязычная версия
выпускается с опережением на 1
номер, что позволяет публиковать
англоязычную версию в месяц,
соответствующий номеру (№1 –
в январе и т.д.).

**СЕКЦИЯ
«НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И
КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ»**

ПРИГЛАШЕННЫЕ ЛЕКТОРЫ

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ

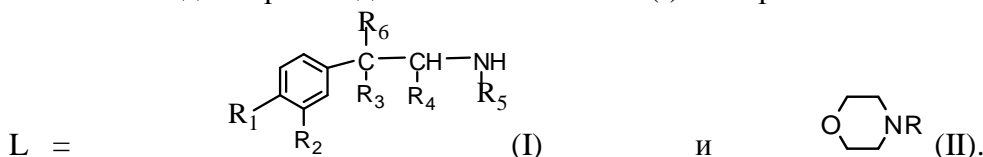
И.А. Ефименко, А.В. Чураков, Н.А. Иванова, О.С. Ерофеева

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
e-mail: ines@igic.ras.ru

Результаты анализа статистических данных по росту онкологических патологий, которые занимают второе место в структуре заболеваний XXI века, стимулируют поиск новых путей борьбы с этими заболеваниями и, в частности, поиск новых противоопухолевых препаратов. Эффективность такого поиска определяется токсическим действием на опухоль и патологическим действием на организм. Патологическое действие солей платины на организм человека в 1896 г. было описано С. Хардманом, а в 1951 г. А. Робертс устанавливает аллергическое действие соединений платины, названное «платинозом». В 1969 г. Б. Розенберг открывает высокую противоопухолевую активность у цис-Pt(NH₃)₂Cl₂. За прошедшие 50 лет были внедрены в онкологическую практику карбоплатин и оксалиплатин, что привело к расширению областей применения аминатных комплексов платины. Поиск новых противоопухолевых препаратов, осуществляется прежде всего среди соединений палладия, обладающих более чем в 10 раз низкой токсичностью по сравнению с соединениями платины. Вместе с тем высокая лабильность соединений палладия в 10⁵ раз превышает скорость замещения лигандов у соединений платины. Удалось выделить всего 2 стабильных аминатных комплекса палладия, аналогичных по активности цисплатину, оказавшихся мало перспективными в плане внедрения в онкологическую практику.

Целью наших исследований было изучение биологической активности различных классов соединений палладия и выявление основополагающих принципов создания на основе палладия высокоэффективных соединений с иным механизмом действия: иммуностимулирующе активностью, что позволяло бы использовать их не только в химиотерапии, замедляя или прекращая процессы опухолеобразования, но и в радиотерапии опухолей – активизируя иммунные клетки сублетально поврежденные при радиационных методах лечения.

В результате анализа большого числа комплексов палладия были выделены два класса лигандов: производные катехоламинов (I) и вторичных аминов (II):



Доказано, что наиболее активные комплексы с этими лигандами общей формулой (LH)₂[PdCl₄] морфозол и эфазол, стабилизированные системой водородных связей (по данным PCA), что сохраняют неизменным строение и активность в физиологическом растворе на время, необходимое для биологических тестов. Морфозол – комплекс палладия с протонированными молекулами морфолина показал превосходящую противоопухолевую активность производных платины на 8 штаммах опухолей, а эфазол – с протонированным 1-фенил-2-метиламинопропанолом – высокую иммуностимулирующую активность, позволяющую предотвращать процессы метастазирования и защиту организма от радиационного облучения. Оба соединения прошли предклинические исследования на разных видах животных.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ФОСФАТЫ И ВАНАДАТЫ В СТРУКТУРНОМ ТИПЕ ВИТЛОКИТА

С.Ю. Стефанович, Б.И. Лазорьяк

*Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: stefan@tech.chem.msu.ru*

Потребности оптоэлектроники в материалах для интегрально-оптических устройств стимулирует интерес к сложным ванадатам и фосфатам как к возможным полифункциональным средам, сочетающим нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства с ионной проводимостью. Первыми представителями этого класса активных диэлектриков выступили титанил-фосфат калия и его структурные аналоги – силикаты, арсенаты, германаты и фосфаты. В развитие этого направления, в последние годы из фосфатов и ванадатов с нецентросимметричным строением минерала витлокита сформировано семейство активных диэлектриков, включающее сейчас более трех десятков представителей состава $(Ca,M)_3(XO_4)_7$, где $X=P, V$; M = одно-, двух- и трехвалентные катионы.

Путем целенаправленного замещения катионов в имеющихся в структуре витлокита шести структурно неэквивалентных позициях, получены новые твердорастворные композиции, для которых установлены кристаллохимические закономерности связи строение-свойства. В частности, для высокотемпературных керамических сегнетоэлектриков типа витлокита продемонстрирована возможность управления их сегнетоэлектрической температурой Кюри в интервале 500 – 1100 °С, выявлены факторы формирования высокой оптической нелинейности у соединений с висмутом [1] и свинцом [2,3], реализованы люминофоры с заданной спектральной областью люминесценции.

Среди первых представителей этого класса, обнаруживших сегнетоэлектрические свойства – $Ca_3(VO_4)_2$. Нами установлено, что двухвалентные и трехвалентные катионы-заместители в структуре $Ca_3(VO_4)_2$ заметно влияют на сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства изоструктурных ему двойных и тройных фосфатов и ванадатов. К настоящему моменту известно большое число таких витлокитоподобных фосфатов и ванадатов составов $Ca_9R(XO_4)_7$ ($R = P3Э, Y, Bi, Al, Sc, Cr, Fe, Ga, In$ и др., для $X = P, V$), $Ca_8MVi(VO_4)_7$ ($M = Sr, Zn, Cd$). Для многих из этих соединений установлено также наличие проводимости по катионам кальция. Соединения $Ca_8MR(PO_4)_7$ ($M = Mg, Zn, Cd$; $R = P, Z, Э, Bi$) имеют центр симметрии и проявляют антисегнетоэлектрические свойства.

Совокупность ярких сегнетоэлектрических, нелинейно-оптических и ионно-проводящих свойств у многих из них открывает широкие возможности создания на основе этих веществ функциональных материалов различного назначения. Выработаны подходы для позволения эффективных материалов на основе фосфатов и ванадатов этого типа в виде эффективных нелинейно-оптических монокристаллов и стеклокристаллических композитов для светодиодных осветительных устройств.

Литература

- [1] Б.И. Лазорьяк, А.А. Белик, С.Ю. Стефанович и др. *Доклады Академии наук*. **2002**, 6, 780-784.
- [2] Д.В. Дейнеко, С.Ю. Стефанович, А.В. Мосунов, О.В. Барышникова, Б.И. Лазорьяк. *Неорганические материалы*. **2013**, 49, 5, 534–539.
- [3] Д.В. Дейнеко, С.Ю. Стефанович, А.В. Мосунов, О.В. Барышникова, Б.И. Лазорьяк. *Неорганические материалы*. **2013**, 8, 865-870.

**СЕКЦИЯ
«НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И
КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ»**

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ (20 минут)

СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ ПАЛЛАДИЯ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С СО И ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

П.В. Анкудинова^{1,2}, Л.И. Дёмина², А.В. Чураков², О.Н. Шишилов², И.А. Ефименко²

¹Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

e-mail: polina.ankudinova@mail.ru

Интерес к комплексам палладия с непередельными связями в карбоксилатном лиганде обусловлен возможностью непередельных связей проявлять свойства олефинов, что открывает возможности использования их для конструирования полиядерных комплексов и при разработке процессов получения новых органических соединений.

К настоящему времени известно о синтезе кротоната палладия $\text{Pd}_3(\mu\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2)_6$ и тиглата палладия $\text{Pd}_3(\mu\text{-CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2)_6$ (**1**), структура последнего подтверждена методом РСА, комплекс имеет трехъядерный металлоостов с мостиковой координацией карбоксилатных групп [1]. Описан синтез одного карбонилкарбоксилата палладия непередельной карбоновой кислоты $\text{Pd}_n(\mu\text{-CO})_n(\mu\text{-CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2)_n$. Сведения о взаимодействии непередельных бинарных карбоксилатов и карбонилкарбоксилатов палладия с гетерофункциональными лигандами в литературе отсутствуют.

Нами был впервые получен ряд бинарных карбоксилатов $\text{Pd}_3(\mu\text{-RCO}_2)_6$, а также карбонилкарбоксилатов палладия $\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-RCO}_2)_4$, где $\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$, $\text{PhCH}=\text{CH}$. Строение $\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2)_4$ (**2**) подтверждено данными РСА.

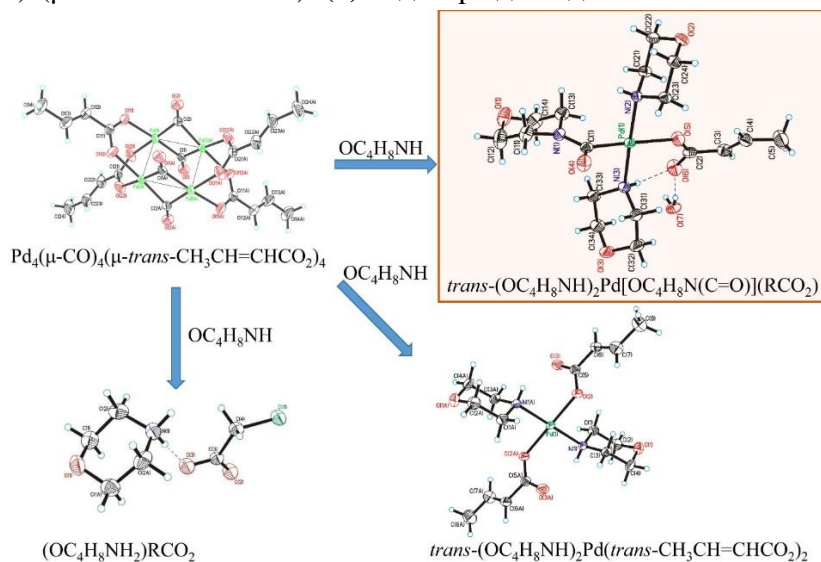
При взаимодействии бинарных карбоксилатов с $\text{L} =$ морфолином ($\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}$), метилморфолином и тиоморфолином образуются комплексы $\text{trans-Pd}(\text{L})_2(\text{RCO}_2)_2$. Строение комплексов с $\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$ подтверждено методом РСА.

Все комплексы охарактеризованы данными ИК- и КР-спектроскопии, которые свидетельствуют о сопряжении двойных связей с карбоксилатными группами.

На примере $\text{trans}-(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH})_2\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2)_2$ установлено влияние природы растворителя на характер образующихся кристаллографических форм комплексов за счет формирования разных типов Н-связей.

При взаимодействии карбонилкарбоксилатов палладия с морфолином получен первый представитель карбомоилкарбоксилатных комплексов палладия ненасыщенных карбоновых кислот – карбомоилкротонат палладия (схема).

[1] Т.А. Stromnova et al. *Inorganica Chimica Acta*. **2007**, 360 (15), 4111–4116.



СТРУКТУРА ОКСИКАРБОКСИЛАТОВ ЦИРКОНИЯ(IV), ТИТАНА(IV), ЖЕЛЕЗА(III) И АЛЮМИНИЯ(III) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

С.Г. Безрядин¹, В.В. Чевела², В.Ю. Иванова², Л.И. Мухамедьярова¹,
О.П. Айсувакова¹, Д.В. Кузякин¹

¹Оренбургский государственный аграрный университет, Оренбург, Россия

²Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, РТ, Россия
e-mail: sergbezryadin@mail.ru

Проведено изучение структур оксикарбоксилатов циркония(IV), титана(IV), железа(III) и алюминия(III) в водном растворе.

Квантово-химическим методом DFT [1,2] с функционалом плотности PBE в базисе 3z, детально исследованы все возможные модели моноцитрата циркония(IV) $ZrCit^0$ и протонированного цитрата $ZrHCit^+$. Результаты оптимизации геометрии структур с учетом первой гидратной сферы не позволяют однозначно сделать вывод о предпочтении структур. Выявлено, что при учете второй гидратной сферы в протонированном и депротонированном моноцитрате циркония(IV) реализуется КЧ = 8 с координационным полиэдром - квадратная антипризма. Рассчитана структура тетрамерного комплекса $[Zr_4(OH)_8Cit_4(H_2O)_8]^{8-} \cdot 8Na^+ \cdot (H_2O)_n$ с учетом второй координационной сферы. Остовом является частица $[Zr_4(OH)_8]^{8+}$, гидратное окружение дополняет координационный полиэдр циркония(IV) до квадратной антипризмы.

Методом функционала плотности рассмотрены различные модели состояния ионов титана(IV) в водном растворе как в виде дигидроксотитана(IV), так и в виде оксотитана(IV) (титанила). Рассмотрены модели состояния димерных d- и dl- тартратов железа(III) и алюминия(III). В расчетах использовалась нользарядная стехиометрическая единица $[M_2T_2(H_2O)_4]^{2-} \cdot 2Na^+ \cdot (H_2O)_n$, где H₄T – d, dl-винная кислота, M – Al³⁺, Fe³⁺.

Рассчитаны эффективные заряды (по Малликену) на центральном ионе и донорных атомах первой координационной сферы структур $ZrCit^0$, $ZrHCit^+$ и $ZrTart^0$.

Показана необходимость при расчете конформационно-нежестких структур учета второй координационной сферы.

Литература

[1] D.N. Laikov, Yu.A. Ustynyuk. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possible in the study of molecular systems with the application of parallel computing. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2005**, 54 (3), 820-826.

[2] D.N. Laikov. A new class of atom basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. *Chemical Physics Letters*. **2005**, 416, 116-120.

ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ФТОРИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ β -ДИКЕТОНОВ С ЛАНТАНОИДАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Т.С. Кострюкова^{1,2}, О.И. Байкова¹, Н.Д. Свердлова¹, Н.П. Ивановская², Н.С. Осин²,
Н.В. Васильев^{1,2}

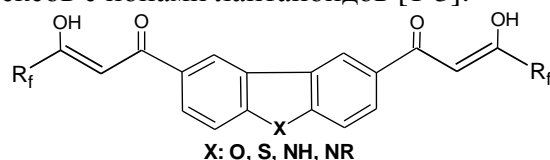
¹ГОУ ВПО Московский государственный областной университет, Москва, ул. Радио, 10а.

²ФГУП Государственный научно-исследовательский институт биологического приборостроения, Москва, Волоколамское ш., 75, к.1.

e-mail: nikolai-vasilev@mail.ru

Одним из наиболее интересных направлений использования фторированных β -дикетонатных комплексов лантаноидов является их применение для медико-биологического анализа патогенов и врожденных генетических аномалий – лантанидный иммунофлуоресцентный анализ (ЛИФА). Повышенные требования к чувствительности и экспрессности метода достигаются в настоящее время применением комплексов 2-нафтоилтрифторацетона с ионами Eu^{3+} . Перспективы методов иммунофлуоресцентного анализа связывают с разработкой биочипов на основе нано- и микрочастиц, при применении которых возможности аналитического определения биообъектов колеблются от тысяч до единичных копий. Вместе с тем, устойчивость, люминесцентно-спектральные свойства и структурные параметры применяемых комплексов не являются удовлетворительными.

В последние годы нами разработаны комплексоны для иммунофлуоресцентного анализа, отличающиеся своими люминесцентно-спектральными свойствами и устойчивостью их комплексов с ионами лантаноидов [1-3].



$R_f: (\text{CF}_2)_n\text{Y}$, где Y: H, F, Cl, COOAlk, OR; n:1-6

Наиболее интересными являются тетрадентатные комплексоны на основе карбазола (X=NH, NR) [3]. Длины волн поглощения их комплексов с Eu^{3+} составляют 380-400 нм, что позволяет проводить возбуждение люминесценции простыми светодиодными элементами. Длина волны эмиссии составляет 615 нм, то есть при максимуме люминесценции, характерном для европия. Люминесценция достигает максимальных значений при применении синергического реагента – триоктилфосфиноксида и неионогенного ПАВ – Тритона X-100. Таким образом, оптимальные условия образования комплексов, приводящих к максимальной люминесценции, достигаются в мицеллярном растворе. Определен состав люминесцирующих комплексов люминесцентным и потенциометрическим методом.

[1] Д.В. Романов, Н.В. Васильев, А.И. Лямин, Н.П. Ивановская и др. //Известия РАН. сер.хим., **2006**, № 2, с.269-73.

[2] Д.В. Романов, Н.С. Осин, Н.В. Васильев, Н.П. Ивановская и др. / Пат. РФ № 2373200. Оpubл. 20.11. 09г., Бюл № 32.

[3] Д.В. Романов, Осин Н.С., Васильев Н.В. Ивановская Н.П. и др. / Пат. РФ № 2296756. Оpubл. 10.04.07г. Бюл № 10.

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ, ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ
С 4,6-ДИНИТРО-1-ОКСОБЕНЗ[6,5-С]-2,1,3-ОКСАДИАЗОЛДИОЛОМ-5,7**

Е.В. Гусева

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, 420015, К. Маркса, 68, Россия, e-mail: leylaha@mail.ru*

Разработка новых соединений с ценными химическими свойствами для практического использования является актуальной задачей современной координационной химии. Важное место среди большого числа лигандов занимают азотсодержащие гетероциклические соединения. 4,6-динитро-1-оксобенз[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиол-5,7 ($H_2DODNBF$) и комплексы на его основе проявляют широкий спектр биологической активности (фунгицидной, акарицидной, противомикробной) [1-2]. Комплексы на основе соединений платиновых металлов (ПМ) и $H_2DODNBF$ или его натриевого комплекса ($Na_2DODNBF$) важны, прежде всего, с точки зрения исследований противоопухолевой активности. Целью работы являлось изучение закономерностей комплексообразования и синтез комплексных соединений родия, палладия и платины с 4,6-динитро-1-оксобенз[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиолом-5,7 и исследование некоторых свойств.

Хлориды ПМ являются кинетически инертными соединениями, поэтому для определения возможности и условий образования комплексных соединений методом молярных отношений (методом насыщения) с помощью электронной спектроскопии и одновременным измерением рН и электропроводности равновесных растворов установлен факт комплексообразования в системах «тетрахлорид платины – $Na_2DODNBF$ – H_2O », «дихлорид палладия - $Na_2DODNBF$ - H_2O », «акватрихлорид родия - $Na_2DODNBF$ - H_2O ». Анализ полученных данных позволил сделать вывод о наиболее оптимальных условиях синтеза для выделения в твердом виде; для синтеза была использована реакция замещения одного металла другим. Наилучшими условиями синтеза являются высокая температура ($50-55^{\circ}C$), смешанный растворитель (вода+ацетон) и соотношение $M: L = 1: 4 - 1: 3$, однако в некоторых случаях достаточные для исследования количества вещества выделяются и в водной среде ($90-95^{\circ}C$). Полученные комплексные соединения родия, палладия и платины с $DODNBF^{2-}$ - ионами были идентифицированы методами химического, рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализов, ТГ/ДСК, масс-спектрометрии (МАЛДИ), ИК-, ЭПР, ЯМР ^{13}C -, электронной спектроскопии, магнитной восприимчивости, кондуктометрии. Основываясь на результатах различных методов исследования, можно сделать вывод, что комплексное соединение платины с $DODNBF^{2-}$ -ионом представляет нейтральный диамагнитный комплекс Pt(II), в котором от лиганда в координирование вовлекаются атом кислорода нитрогруппы и атом азота фуроксанового цикла и также присутствуют связи Pt–Cl и Pt–O_{коор.вода}. Редокс-процессу Pt(IV)→Pt(II), вероятно, способствуют избыток электронной плотности на лиганде. Соединения родия с $DODNBF^{2-}$ -ионом представляют собой координационные олигомеры сложного полиядерно-полилигандного строения, где в координацию вовлекаются атом кислорода оксигруппы и атом азота фуроксанового цикла. Процессам олигомеризации способствует, вероятно, высокая каталитическая активность родия.

Литература

- [1] Л.М. Юсупова, И.Ф. Фаляхов. ЖНХ. **2003**, 48. 6. С. 937-946.
[2] Е.И. Газизова. Автореф. дис. канд. хим. наук. Казань, 2007. 20 с.

НОВЫЙ ТИП АНТИДОТОВ ЦИАНИДОВ. КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(II) С КЕТО- И МЕРКАПТОКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

В.Ю. Ковтун¹, Ю.А. Давидович¹, В.Д. Гладких¹, И.Е. Чикунов¹, М.В. Мелихова²,
С.В. Колбасов², С.П. Нечипоренко²

¹Федеральное государственное унитарное предприятие Научно-производственный центр «Фармзащита» Федерального медико-биологического агентства, Химки, Россия,

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт токсикологии» Федерального медико-биологического агентства, г. Санкт-Петербург, Россия

e-mail: kovtun@atompharm.ru

Известны два основных типа антидотов цианидов [1]:

1. Антидоты, работающие по биохимическому механизму действия, которые не взаимодействуют непосредственно с токсикантом, но поставляют ему ложный субстрат (окисляют до трехвалентного железа цитохромоксидазы) – метгемоглобинообразователи;

2. Химические детоксиканты: а) вещества, содержащие кетогруппу (глюкоза, α -кетоглутаровая кислота), которые образуют менее токсичные циангидрины; б) соединения кобальта (кобальт ЭДТА), которые образуют прочные комплексы с цианид-ионом; в) соединения серы (тиосульфат натрия, глутатион, меркаптосоединения), связывающие цианид с образованием роданида и активирующие фермент роданофу.

В настоящее время известно только одно средство, которое рекомендуется для перорального применения, а именно α -кетоглутаровая кислота, подробно изучены ее сочетания с другими антидотами, в основном, тиосульфатом и нитритом натрия.

Описан синтез производных 3-меркаптопировиноградной кислоты [2] взаимодействием пировиноградной кислоты с сернистым натрием. Новые соединения при введении за 30 мин до действия цианида имеют протекторный индекс 3,8 – 4,3. В этой работе впервые удалось сочетать в одном соединении 2 механизма действия: «скрытая» кетокислота и серосодержащее соединение, однако предложенные соединения малоустойчивы на воздухе.

Получен ряд новых химических соединений, представляющих собой смешанные кобальт(II)овые соли кетокислот и меркаптокарбонных кислот общей формулы:



где R = Alk, R' = H, Alk, NH₂, NHCOCH₃, m = 0-3, R'' = H, Alk, COOH, n = 0-3, где Alk = алкил C₁ – C₃, или их гидраты, или их сольваты, которые сочетают три механизма действия в одной молекуле.

В докладе будут подробно рассмотрены синтез и биологическая активность полученных соединений. Наиболее изучена кобальтовая(2+) соль меркаптоуксусной и пировиноградной кислот (**1**), которая предлагается в качестве перорального антидота цианидов.

В неорганических соединениях кобальта(2+) в опытах на мышах и крысах при пероральном способе введения токсичность в расчете на ион кобальта составляет 30 ÷ 80 мг/кг, в солях аминокислот – до 150 мг/кг. Учитывая, что токсичность предлагаемых соединений в опытах на крысах составляет 3000 мг/кг, молекулярная масса антидота **1** 255, то на ион кобальта приходится примерно - 700 мг/кг. Таким образом, токсичность соединения **1** существенно ниже всех описанных в литературе соединений кобальта.

Литература

[1] Экстремальная токсикология. Учебник. Под ред. Г.А.Софронов, М.В.Александров. Санкт-Петербург, ЭЛБИ-СПб, 2012.

[2] H.T.Nagasawa, D.J.W.Goon, D.L.Crankshaw et al., J Med.Chem. **2007**, 50, 6462-6464.

[3] Заявка на патент РФ № 2013144609 от 04.10.2013 г.

МАГНИТОГРАНУЛИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ $Zn(Cd)GeAs_2+MnAs$

А.Н. Аронов, А.Д. Изотов, И.В. Федорченко

ФГБУН Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва,
Россия
e-mail: fedorkin-san@rambler.ru

Магнитогранулированные структуры полупроводник-ферромагнетик являются перспективными материалами спинтроники [1]. Основным преимуществом этого типа материалов перед парами: «не магнитный металл-ферромагнетик» и «диаэлектрик-ферромагнетик», является стабильность интерфейса (нет химизма между материалами) и совместимость с полупроводниковой технологией. Поэтому, разработка физико-химических основ синтеза таких структур с заданными параметрами, является важной задачей. В предыдущих наших работах наногранулированные структуры, обладающие эффектом ГМС были созданы на основе халькопиритов $CdGeAs_2$ и $ZnGeAs_2$ допированных марганцем. В случае с $CdGeAs_2$ был обнаружен положительный, а в случае с $ZnGeAs_2$ отрицательный эффект ГМС. Для изучения природы магнитосопротивления (МС) в системе $A^{II}GeAs_2-MnAs$ были синтезированы и изучены твердые растворы с различным содержанием арсенида марганца. Фазовая диаграмма $ZnGeAs_2-CdGeAs_2$ была исследована комплексом методов физико-химического анализа: ДТА, РФА, РФЛА, металлографического и СЭМ. Установлено, что система образует непрерывный ряд твердых растворов выше $440^\circ C$, ниже этой температуры наблюдается распад твердых растворов $Zn_{1-x}Cd_xCdAs_2$ в интервале концентраций 0,19-0,92 ат.% Cd. Для твердых растворов как и для образцов $ZnGeAs_2$ и $CdGeAs_2$ с марганцем тенденция зависимостей МС сохранилась. В образцах твердых растворов со стороны Zn наблюдали отрицательное МС, а в образцах со стороны Cd положительное. Увеличение концентрации магнитной фазы приводит к увеличению МС. В снижении МС по модулю в твердых растворах по сравнению с тройными соединениями прослеживается корреляция магнитных свойств в зависимости от состава. Изменение знака МС говорит о различной природе взаимодействия MnAs в гранулированных структурах. Наличие ОМС свидетельствует о наличии квантово-механического эффекта в структуре. При наличии ПМС, очевидно, природа эффекта носит другой характер. В литературе [2] ПМС в гранулированных структурах объясняют диполь-дипольным магнитным взаимодействием. Магнитный диполь по аналогии с электрическим, обладает своим магнитным полем, которое может быть усилено соседним диполем. В такой модели магнитное поле отклоняет траекторию движения электронов, что приводит к увеличению сопротивления структуры. Наблюдаемая зависимость магнитных свойств от состава образца может быть объяснена различной динамикой формирования кластеров определяемой полупроводниковой матрицей. Таким образом, благодаря выявленной тенденции, возможно управлять магнитными свойствами структур ферромагнетик-полупроводник изменяя состав полупроводникового материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №12-03-31203).

Литература

- [1] С.Ф. Маренкин, А.Д.Изотов, В.М.Новоторцев // ФТТ, 2013, Т.1, СС.56-58
[2] О.В. Стогней, А.В. Ситников, Ю.Е. Калинин, С.Ф. Авдеев, М.Н. Копытин // Физика твердого тела, 2007, Т.49, вып.1, СС.158-164

**СЕКЦИЯ
«НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И
КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ»**

**УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
(10 минут)**

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЙ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТИТАНА(IV) С ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

О.П. Айсувакова¹, С.Г. Безрядин¹, В.В. Чевела², Д.В. Кузякин¹, В.Ю. Иванова²

¹Оренбургский государственный аграрный университет, Оренбург, Россия

²Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, РТ, Россия

e-mail: oajsuvakova@gmail.com

Нами изучены реакции комплексообразования в системе титан(IV) - лимонная кислота методами потенциометрического титрования и математического моделирования. В качестве исходных реагентов, использовались сульфат титанила, синтезированный по методике [1] и лимонная кислота, марки ч.д.а. Для подавления гидролиза титана(IV) в водных растворах растворение $TiOSO_4$ проводили в 1М растворе серной кислоты. Для выявления полиядерных комплексных форм в диапазоне рН 1,5-10,5 концентрации металла и лиганда варьировали в пределах 0,001-0,02М и 0,001-0,06М соответственно. Соотношение металл:лиганд поддерживали равным 1:1, 1:2, 1:3, 2:3. Расчет констант равновесия образования цитратов титана(IV) и областей их доминирования проводили по программе SPESS [2].

Обработку результатов эксперимента начали с модели, содержащей только комплексы состава 1:1 различной степени депротонизации. При составлении матриц стехиометрии учитывалась также возможность гидролиза ионов титана(IV) и влияния образующихся гидроксо-форм на схему комплексообразования. Поскольку подобная модель плохо согласуется с данными эксперимента, в матрицу стехиометрии нами также были добавлены формы 2:2. Такая модель удовлетворительно описывает равновесие в случае эквимольного соотношения реагентов или небольшого избытка лиганда. В кислой области до рН 5,5 доминируют мономеры, а в нейтральной и щелочной – димеры. Для улучшения сходимости расчетных и экспериментальных данных в случае двух- или трехкратного избытка лимонной кислоты были рассмотрены модели, содержащие комплексы состава 1:2 и 1:3. Математическая обработка подтвердила ранее высказанное предположение [3], что в титан-цитратных растворах формы 1:2 не образуются, а состояние равновесия в системе металл:лиганд может быть описано формами 1:1 и 1:3. Равновесие в сильнокислой области описывается набором эквимольных комплексных форм (рН<3,5), тогда как с ростом рН образуются преимущественно частицы состава 1:3.

Таким образом, нами предложена модель, удовлетворительно описывающая состояние ионов титана(IV) в растворах лимонной кислоты в широком интервале значений водородного показателя, рассчитаны константы устойчивости и доли накопления трис-цитраттитанатов(IV).

Литература

[1] Руководство по неорганическому синтезу: в 6 томах. Т.4. Пер с нем. / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. 447с.

[2] Ю.И. Сальников, А.Н. Глебов, Ф.В. Девятов. Полиядерные комплексы в растворах. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1989, 288 с.

[3] J. Collins, R. Uppal, C. Incarvito, A. Valentine. Titanium(IV) citrate speciation and structure under environmentally and biologically relevant conditions. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 3431-3440.

1,2,4-ТРИАЗОЛ-СОДЕРЖАЩИЕ ЛИГАНДЫ В СТРУКТУРНОМ ДИЗАЙНЕ ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

В.А. Буханько, А.Б. Лысенко

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
e-mail: valeriy_bukhanko@univ.kiev.ua

Координационные полимеры на основе гетеробиметаллических вторичных строительных блоков, в которых металлические центры соединяются посредством коротких мостиков, обладают значительным потенциалом для исследования в области катализа, магнетизма, люминесценции.

В настоящей работе мы предлагаем новый путь для получения координационных соединений, содержащих гетеробиметаллические кластеры $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{V}^{\text{V}}$ и $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{V}^{\text{V}}$. Идея такого подхода заключается в соединении катионов Ag^+ или Cu^{2+} посредством коротких 1,2,4-триазольных мостиков в ансамбли $[\text{Cu}_3(\eta^2\text{-tr})_4]^{6+}$ или $[\text{Ag}_2(\eta^2\text{-tr})_4]^{2+}$ с одновременным присоединением к ним ванадий-оксофторид анионов (Рис.1). Интересно отметить, что при формировании $\text{Ag}^{\text{I}}\text{-V}^{\text{V}}$ и $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-V}^{\text{V}}$ фрагментов триазольные лиганды (L) непосредственно связывают ионы разного типа между собой, используя короткий [-N-N-] мостик. Основным способом получения таких соединений является гидротермальный синтез в системах AgOAc (или $\text{Cu}(\text{OAc})_2$)/ $\text{V}_2\text{O}_5/L$ /(водный HF). При использовании лигандов, содержащих две триазольные функции, образованные полиядерные фрагменты организуются в плоские сетки или объёмные каркасные структуры.

Полученные координационные полимеры обнаруживают высокую термическую стабильность. К примеру, каркасы медно-ванадиевых координационных полимеров не претерпевают изменений при нагревании до 230°C , о чем свидетельствуют результаты термодифрактометрического анализа.

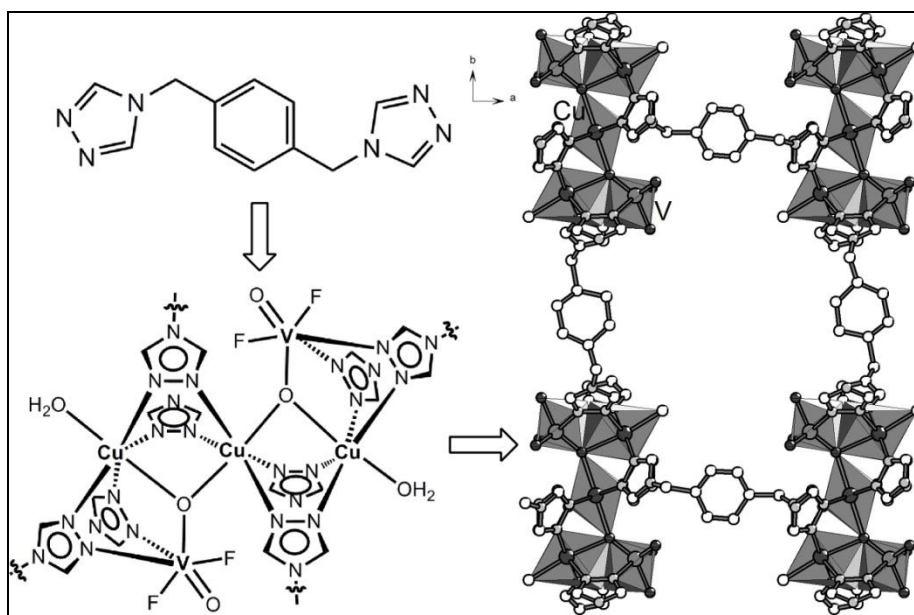


Рис.1 Схема синтеза координационного полимера
 $[\text{Cu}_3(\text{VO}_2\text{F}_2)_2(L)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{VO}_2\text{F}_2)_{0.5}(\text{F})_{3.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ ЛАНТАНОИДОВ С АЦЕТИЛКАРБАМИДОМ. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

А.С. Бушмелева¹, Л.Ю. Аликберова¹, Д.В. Альбов²

¹Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (МИТХТ)

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
e-mail: alice2431@rambler.ru

Комплексы лантаноидов могут служить прекурсорами в процессах синтеза новых биологически активных препаратов, в частности, производных уреидов – ацильных производных карбамида. В связи с этим синтез и строение комплексов простейшего уреида – ацетилкарбамида (AcUr) представляет большой интерес, т.к. позволяют предсказать строение и свойства комплексов более сложных уреидов.

Исследование взаимодействия с солями РЗЭ началось более 30 лет назад. Были получены кристаллические комплексы состава $\text{YbBr}_3 \cdot 3\text{AcUr}$ и $\text{LaBr}_3 \cdot 2\text{AcUr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, однако их структура не изучалась.

Синтез комплексов вели при комнатной температуре, смешивая галогениды лантаноидов с ацетилкарбамидом в разных соотношениях, в водно-спиртовой среде. Полученные комплексы образуют бесцветные (La), светло-зеленые (Pr), сиреневые (Nd), светло-желтые (Sm) призматические кристаллы. Химический анализ показал, что состав выделенных комплексов отвечает формулам: $\text{LaBr}_3 \cdot 2\text{AcUr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{PrBr}_3 \cdot 2\text{AcUr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{AcUr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (III) и $\text{SmCl}_3 \cdot 2\text{AcUr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (IV). ИК-спектры комплексов оказались однотипны. Смещение полос поглощения валентных колебаний $\nu(\text{CO}) + \delta(\text{NH}_2)$ при 1709, 1691 и 1668 cm^{-1} в область более низких частот (1715–1719, 1674–1677, 1617–1630) говорит о том, что ацетилкарбамид координировался через атомы кислорода.

Методом РСА установлено, что в кристаллах I–IV присутствуют комплексные катионы состава $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{AcUr})_2]^{3+}$ (КЧ = 9) и некоординированные галогенид-ионы. Форма полиэдра в случае соединений I и IV – одношапочная тетрагональная антипризма, а в случае II и III – трехшапочная тригональная призма. Молекулы ацетилкарбамида координируются бидентатно через атомы кислорода, при этом они переходят из исходной *транс*- в *цис*-конфигурацию. Переход ацетилкарбамида в *цис*-форму при координации атомом лантаноида обусловлен вращением фрагмента $[-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2]$ вокруг атома азота имино-группы. В результате молекула лиганда становится неплоской: углы между плоскостями C–O(1)–N и N–O(2)–C в координированных молекулах ацетилкарбамида равны 14.30° (в I), 5.70° и 8.97° (в II), 6.02° и 7.37° (в III), 13.39° (в IV). Аналогичные искажения молекул лиганда наблюдаются при координации лантаноидами молекул биурета [1], однако биуретные комплексы более компактны и характеризуются меньшим значением координационного числа (КЧ = 8, искаженная тетрагональная антипризма).

В отличие от комплексов галогенидов лантаноидов с другими кислородсодержащими амидными лигандами (карбамид, ацетамид) [2], в случае AcUr отсутствует предпочтительная координация лантаноидом амидного лиганда вместо воды.

Литература

[1] Т.А. Антоненко, Л.Ю. Аликберова, Д.В. Альбов, В.В. Кравченко, Г.А. Федорова, Н.С. Рукк. *Координационная химия*. **2013**, 39 (3), 187-192.

[2] E.V.Savinkina, D.V. Golubev, M.S. Grigoriev. *Coord. Chem.* **2011**, 64 (21), 3758–3766.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 3,5БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ) ПИРАЗОЛАТНЫХ МАКРОЦИКЛОВ СЕРЕБРА И МЕДИ С ГАЛОГЕНИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

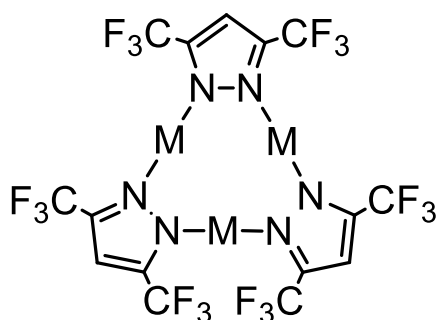
Е.А. Гусева¹, А.А. Титов², О.А. Филиппов²

¹Московский Государственный университет им. М. В. Ломоносова, Россия

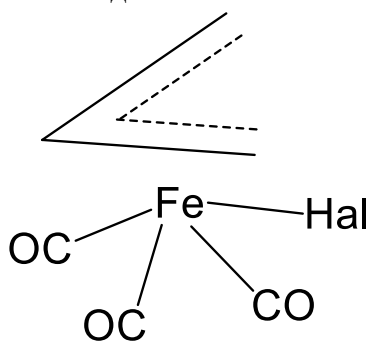
²Институт элементарной органической химии им. А. Н. Несмеянова, Москва, Россия

e-mail: katti_guseva@mail.ru

Пиразолатные макроциклы металлов 11 группы представляют перспективный класс координационных соединений, пригодных для образования супрамолекулярных ансамблей, систем типа хозяин – гость и эксимерных комплексов с интересными фотофизическими свойствами [1]. Ранее в нашей лаборатории было изучено взаимодействие пиразолатных макроциклов серебра(I) и меди(I) с анионными и нейтральными гидридами бора (BH_3NEt_3 и $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$) и показано высокое сродство к гидридному атому [2, 3]. Галогенидные и гидридные лиганды обладают некоторыми близкими химическими свойствами, поэтому в этой работе мы использовали галогенидные производные металлорганических соединений.



M = Ag, Cu



Hal = Cl, Br

В качестве объектов исследования выбраны сложные аллильные производные карбонильных комплексов железа, содержащие галогенидные атомы. Комплексообразование макроциклических пиразолатов меди и серебра изучили с помощью ИК — спектроскопии в гексане. В ходе исследования установили состав комплексов и центр координации. В обоих случаях центром координации является атом галогена. Прочность комплексов возрастает при переходе от медного макроцикла к серебряному. Состав комплексов определен как 1:1. Серебряный макроцикл при низких температурах также образует комплекс состава 2:1, что можно объяснить достаточно высокими константами комплексообразования. Для полученных комплексов определены термодинамические характеристики в растворе (константы образования, энтальпия, энтропия).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-00872 Россия)

Литература

- [1] M.A. Omary, M.A. Rawashdeh-Omary, M.W.A. Gonser, O. Elbjeirami, T. Grimes, T.R. Cundari. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8200-8210.
- [2] V.N. Tsupreva, O.A. Filippov, A.A. Titov, A.I. Krylova, I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, L.M. Epstein, E.S. Shubina. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1704–1707.
- [3] А.А. Титов, Е.А. Гусева, А.Ф. Смольяков, Ф.М. Долгушин, О.А. Филиппов, И.Е. Голуб, А.И. Крылова, Г.М. Бабахина, Л.М. Эпштейн, Е.С. Шубина. *Изв. Ак. н. Сер. хим.* **2013**, *8*, 1829-1834.

СЛОИСТЫЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ ЕТ С АНИОНАМИ [ZnBr₄]

К.А. Дзюба^{1,2}, Е.И. Жилияева¹, А.М. Флакина¹, Г.В. Шилов¹, К.В. Ван³, Р.Н. Любовская¹

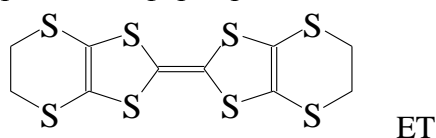
¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²МГУ им. Ломоносова, факультет ФФХИ, Москва, Россия

³Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия
e-mail: zhilya@icp.ac.ru

Ранее было установлено, что использование двухзарядных анионов тетраэдрической геометрии [M^{II}Br₄]²⁻, M^{II}=Hg,Cd,Co при синтезе органических проводников на основе катион-радикальных солей тетраэтилсульфуров, позволяет получать слоистые структуры с различным направлением стопок в соседних проводящих слоях [1, 2] и с различным строением соседних проводящих слоев [3]. Такие соединения представляют большой интерес для изучения механизмов электронного транспорта в квазидвумерных органических проводниках.

Целью данной работы было получение новых слоистых проводников с различными катион-радикальными слоями и различным характером проводимости вдоль и поперек проводящих слоев на основе бис(этилендитио)тетраэтилсульфуров (ЕТ), изучение влияния растворителя на формирование слоев, и, соответственно, свойства соединений.



Нами синтезированы новые катион-радикальные соли на основе ЕТ с двухзарядными металлокомплексными анионами [ZnBr₄]²⁻ и [CdBr₄]²⁻ в различных растворителях (C₆H₅X, X=F,Cl,Br; C₆H₄Y₂, Y=Cl,Br; хлорциклоалканы, 2-галогентолуолы, CH₂Br₂), измерена проводимость при комнатной температуре и спектры ЭПР, изучены температурные зависимости сопротивления вдоль и поперек проводящих слоев.

Катион-радикальные соли получены электрохимическим окислением ЕТ в присутствии фоновых электролитов [Bu₄N]₂ZnBr₄ и [Ph₄P]₂CdBr₄. Для установления состава и строения кристаллов применены методы рентгеноспектрального микроанализа, рентгеновской дифракции, спектроскопии ЭПР. Это позволило проследить влияние природы растворителя на строение и электропроводящие свойства синтезированных органических проводников.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №8.

Литература

- [1] E.I.Zhilyaeva, O.A. Bogdanova, A.M. Flakina, G.V. Shilov, E.I. Yudanov, R.B. Lyubovskii, S.I. Pesotskii, R.N. Lyubovskaya, *Synth. Met.* **2011**, *161*, 799-805.
[2] Е.И. Жилияева, О.А. Богданова, А.М. Флакина, Г.В. Шилов, Р.Б. Любовский, Р.Н. Любовская. *Известия РАН. Сер. хим.* **2011**, *7*, 1334-1339.
[3] G.V. Shilov, E.I. Zhilyaeva, A.M. Flakina, S.A. Torunova, R.B. Lyubovskii, S.M. Aldoshin, R.N. Lyubovskaya. *CrystEngComm.* **2011**, *13*(5), 1467.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ДЕЗОКСИГЕНИРОВАНИЕ ДМСО В $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{OsX}_6]$. СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА *trans*- $[\text{Os}(\text{dms})_2\text{X}_4]$

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

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

e-mail: orion379@mail.ru

Одним из интересных свойств как свободного, так и координированного диметилсульфоксида является его способность к дезоксигенированию с образованием диметилсульфида под действием различных агентов (HX , PCl_3 , SOCl_2 и др.) или температуры.

В работе исследовалась первая стадия термического разложения нового комплекса осмия(IV) $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{OsBr}_6]$ (**1**), содержащего в качестве внешнесферного катиона протонированный ДМСО.

Анализ данных термолиза в квазиизотермическом режиме нагрева соединения **1** и полученного нами ранее хлороаналога - $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ (**2**) [1], показал аналогичный характер изменения кривых ТГ, ДТА и ДТГ. Разложение комплекса **1** начинается при более низкой температуре ($\sim 55^\circ\text{C}$), чем комплекса **2** ($\sim 70^\circ\text{C}$) и максимум первого эндо-эффекта наблюдается при 80°C (рис. 1), в отличие от 104°C для **2**.

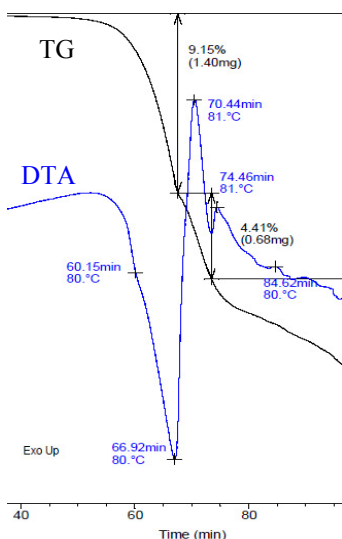


Рис. 1. Термограмма **1** (Q режим)

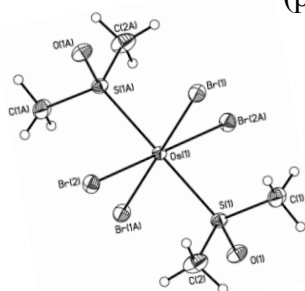


Рис. 2. Строение комплекса **3**

Нагревание комплекса **1** при 80°C через 35 мин приводило к образованию смеси жидкой и кристаллической фаз и одновременному выделению газообразного HBr . После окончания выделения HBr (2,5 ч) потеря массы составила $\sim 30\%$. Остаток, который представлял собой темно-коричневую пастообразную массу, хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент этилацетат:гексан = 1:10). Из первой фракции (раствор ярко-малинового цвета) после испарения растворителя получены темно-фиолетовые кристаллы, идентифицированные как диметилсульфидный комплекс осмия(IV) $[\text{Os}(\text{dms})_2\text{Br}_4]$ (**3**).

ИК спектр **3** в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ полностью совпадает с ИК спектром $[\text{Os}(\text{Me}_2\text{S})_2\text{Cl}_4]$ (**4**), в них наблюдаются полосы диметилсульфида при 977 , 1035 см^{-1} $\nu(\text{CH}_3)$ и 1319 , 1413 , 1420 см^{-1} $\delta(\text{CH}_3)$; в ПМР спектре **3** в растворе CDCl_3 присутствует синглет при $4,96$ м.д. ($5,75$ м.д. для **4**).

Строение комплексов **3** и **4** установлено методом РСА (рис. 2, таблица).

Соединение	3	4
Пр. гр.	$P 2_1/n$	$P 2_1/c$
Z	2	2
$a, \text{Å}$	7.1617(4)	7.1748(14)
$b, \text{Å}$	7.1779(4)	7.1462(14)
$c, \text{Å}$	11.4702(7)	12.811(3)
$\alpha, ^\circ$	90	90
$\beta, ^\circ$	92.5330(10)	103.074(4)
$\gamma, ^\circ$	90	90

Таким образом, на первой стадии термолиза соединений **1** и **2** происходит дегидрогалогенирование, дезоксигенирование ДМСО и образование диметилсульфидных комплексов *trans*- $[\text{Os}(\text{dms})_2\text{X}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Литература

[1] Е.В. Доброхотова, Е.К. Култышкина, О.В. Рудницкая, Е.А. Фортальнова. *II Всеросс. научн. конф. с междунар. уч. «Успехи синтеза и комплексообразования»*. Тез. док. М.: РУДН, 2012, 52.

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ Fe(III), Cr(III) И Tb(III) НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ВИСМУТА

М.О. Дударева¹, М.Г. Сафроненко¹, Е.А. Фортальнова¹, Е.Д. Политова²

¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

²НИФХИ им. Карпова, Москва, Россия

e-mail: modudareva@yandex.ru

Титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (ВТ) – известный сегнетоэлектрик. ВТ проявляет ряд электрофизических свойств, определяющих активное применение материалов на его основе в различных областях научной и инженерной деятельности. Свойства титаната висмута могут быть улучшены с помощью структурного модифицирования – введения в позиции Bi^{3+} и/или Ti^{4+} катионов La^{3+} , Nd^{3+} , Nb^{5+} и др. Легирование отражается на структуре, что в свою очередь может положительно влиять на электрофизические характеристики материала.

В работе исследованы серии твёрдых растворов $\text{Bi}_4[\text{Ti}_{1-x}(\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_x]_3\text{O}_{12-\delta}$ с $x=0.00 - 0.30$ (I) и $[\text{Bi}_{1-y}\text{Tb}_y]_4[\text{Ti}_{0.9}(\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.1}]_3\text{O}_{12-\delta}$ с $y=0.00 - 0.20$ (II), $\Delta x = \Delta y = 0.05$, полученные методом твердофазного синтеза из оксидов Bi_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 и Tb_4O_7 . Синтез проводили в интервале температур $650 - 900^\circ\text{C}$ с промежуточными перешихтовками. Суммарное время отжига составило 40 ч.

Фазообразование, кристаллическую структуру и электрофизические характеристики полученных керамик твёрдых растворов I и II изучали с помощью рентгенофазового (РФА), дифференциального термического (ДТА), ИК-спектроскопического анализов и методом диэлектрической спектроскопии.

Установлено, что в выбранных условиях синтеза монофазные образцы I и II, содержащие твёрдые растворы на основе ВТ, формируются в диапазоне концентраций $0.00 \leq x, y \leq 0.15$. Кристаллическая структура I, II относится к ромбической сингонии. Расчёт параметров элементарной ячейки в обеих сериях (I, II) указал на уменьшение параметра c и объёма с ростом x и y , что является следствием частичного замещения ионов Bi^{3+} и/или Ti^{4+} катионами с меньшим радиусом. Смещение максимумов полос поглощения с ростом y в область меньших длин волн в ИК-спектрах образцов серии II подтверждает эти выводы.

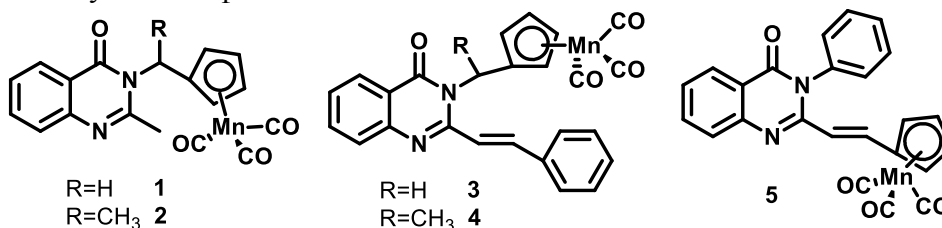
На температурных зависимостях электрофизических параметров керамик I и II проявляются две аномалии: одна – частотно зависимая, в области $\sim 25 - 530^\circ\text{C}$, связанная с релаксационными процессами, сопровождающими ионный транспорт; другая – в диапазоне $\sim 625 - 700^\circ\text{C}$, соответствующая структурному фазовому переходу I рода и характеризующая сегнетоэлектрическое упорядочение. Температура сегнетоэлектрического перехода понижается с ростом как x , так и y в сериях твёрдых растворов I и II.

Выявлено, что введение катионов Tb^{3+} приводит к подавлению электрического упорядочения в кристаллической структуре твёрдых растворов II. Это проявляется в уменьшении амплитуды эффектов, сопровождающих сегнетоэлектрический переход на кривых ДТА и диэлектрической спектроскопии, с ростом y .

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ФОТОХРОМНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЦИМАНТРЕНА С ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Е.А. Ершова, Е.С. Келбышева, М.Г. Езерницкая, Н.М. Лойм, Т.В. Стрелкова
 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
 элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
 (ИНЭОС РАН), 119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 28, Россия,
 e-mail: Kellena80@mail.ru

В литературе описаны более 50 классов соединений, как органических, так и неорганических, проявляющих фотохромные свойства. Данные соединения являются перспективными для создания на их основе молекулярных переключателей, элементов памяти и хемосенсоров [1,2]. Тем не менее, постоянно ведется поиск новых фотохромных систем, которые помимо изменения окраски обладают и другими полезными фотофизическими свойствами, в частности флуоресцентными. С целью создания новых фотохромных систем на основе цимантрена с флуоресцентными свойствами нами впервые были получены производные хиначинонов, содержащие цимантренильный остаток во 2 и 3 положениях и изучена их фотохимия.



Было показано, что фотолиз растворов **1** и **2** в бензоле и ТГФ Нг-лампой приводит к получению хелатных дикарбонильных комплексов, образующихся за счет координации NC=O группы амидного фрагмента хиначинона с атомом Mn, с временами полупревращения хелатов **3** и **25** мин соответственно. При этом большая кинетическая стабильность **2** связана с наличием метильной группы в положении C-1 заместителя. В результате облучения **4** в бензоле и ТГФ образуется исключительно олефиновый дикарбонильный хелат с $t_{1/2}=20$ часов, который был выделен. Фотолиз **5** в бензоле, аналогично **4**, приводит к образованию исключительно олефинового хелата, который в силу напряженности структуры достаточно быстро ($t_{1/2}=1$ мин) переходит в исходный трикарбонил. Однако фотолиз **5** в ТГФ приводит к образованию термодинамически стабильного иминового хелатного дикарбонильного комплекса с $t_{1/2}=40$ мин. Образующиеся дикарбонильные хелаты в закрытых системах в присутствии CO обратно термически изомеризуются в исходные трикарбонилы **1-5**, последующее облучение которых снова приводит к соответствующим хелатным комплексам. За ходом фотохимических реакций растворов данных соединений следили с помощью ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопий.

Анализ спектров флуоресценции соединений **4** и **5** показал, что данные соединения обладают флуоресцентными свойствами, но в меньшей степени по сравнению с их органическими аналогами [3], из чего можно сделать вывод, что цимантренильный фрагмент является тушителем флуоресценции.

Литература

- [1] V.I. Mincin, V.N. Komissarov. *Organic Photochromic and thermochromic compounds*. **1999**, 1, 315.
 [2] Т.В. Трашахова, Э.В. Носова, М.С. Валова, П.А. Слепухин, Г.Н. Липунова, В.Н. Чарушин. *Журнал органической химии*. **2011**, 47(5), 748-755.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГАЛОГЕНИДОВ ЦИНКА И КАДМИЯ С АНТИПИРИНОМ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Н.С. Рукк,¹ Л.Г. Кузьмина², В.В. Замалютин¹, Д.В. Альбов³, С.Н. Мудрецова³, Р.С. Шамсиев¹, Г.А. Давыдова⁴, В.А. Грамма¹, Е.А. Миронова⁴, А.Ю. Скрябина¹

¹Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический
факультет, Москва, Россия

⁴Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино, Россия
e-mail: roukkn@inbox.ru, zamalyutin@mail.ru

Известно, что обладающие анальгезирующим и противовоспалительным действием производные пиразолона относятся к нестероидным противовоспалительным препаратам, блокирующим синтез простагландинов путём ингибирования фермента циклооксигеназы [1]. В литературе имеются сведения о противоопухолевой активности комплексов цинка с некоторыми 4-ацилзамещенными производными пиразолона [2].

Нами были получены и охарактеризованы (элементный анализ, ИК-спектроскопия, РФА, РСА, термический анализ) комплексные соединения цинка и кадмия состава $[Zn(AP)_2I_2]$ (**1**) и $[Cd(AP)_6][Cd(AP)_3I_2]$ (**2**) (AP: 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5, антипирин). Квантово-химические расчеты, выполненные для антипириновых производных галогенидов ПВ группы в рамках метода функционала плотности (DFT) (обменно-корреляционный функционал PBE [3]) с помощью программы «Природа» [4], продемонстрировали уменьшение устойчивости комплекса кадмия (**2**) в сравнении с (**1**). Это хорошо согласуется как с данными РСА (переход от молекулярного комплекса цинка (**1**) к ионному соединению (**2**)), так и с основными положениями теории ЖМКО.

Цитотоксичность соединений исследовалась с помощью МТТ-теста на фибробластах линии NCTC clone L929, полученных из клеток подкожной соединительной ткани мышей СЗН/Ап. Показано дозозависимое воздействие обоих соединений на выживаемость клеток. При концентрациях $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л оба соединения оказались токсичными по отношению к L929, тогда как при $C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л наблюдалась дифференциация: соединение (**1**) оказалось более токсичным (выживаемость: 20-30%) по сравнению с исходным иодидом цинка (выживаемость: 40-50%) и практически нетоксичным лигандом. Соединение (**2**) оказалось токсичным при $C = 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. При концентрациях $C = 1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л оба соединения не оказывали токсического воздействия на клетки.

Литература

- [1] I. Tegeder, J. Pfeilschieter, G. Geisslinger. *FASEB J.* **2001**, *15*, 2057-2072.
[2] P.F. Liguori, A. Valentini, M. Palma, A. Bellusci, S. Bernardini, M. Ghedini, M.L. Panno, C. Pettinari, F. Marchetti, A. Crispini, D. Pucci. *J. Chem. Soc. Dalton.* **2010**, *39*, 4205-4212.
[3] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
[4] D.N. Laikov. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *281*, 151-156.

БИС(АРЕНО)АЗА-14-КРАУН-4-ЭФИРЫ КАК ЛИГАНДЫ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

В.Б. Кварталов¹, Н.М. Колядина¹, В.И. Сокол², А.Т. Солдатенков¹

¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

e-mail: kvartalov@gmail.com

Краун-эфиры, как макроциклические соединения всегда представляли интерес для супрамолекулярной химии. Это связано с их высокой селективностью в реакциях взаимодействия с катионами металлов, возможностью самосборки дискретных металлоциклических структур при образовании комплексов, а также со способностью образовывать устойчивые соединения сэндвичевого и многопалубного строения. Замещенные 14-азакраун-4-эфиры - это новый класс потенциально биологически активных азакраунфанов, обладающих предорганизованностью к координационному взаимодействию и варьруемой дентатностью.

В докладе обсуждаются результаты по синтезу, изучению физико-химических свойств и строению серии координационных соединений d-металлов (Co(II) Cu(II) Ni(II) и др.) с рядом замещенных бис(арено)аза-14-краун-4-эфиров. Особое внимание уделяется металлоциклам, в состав молекул которых входят азотсодержащие гетероциклические заместители, такие как, например, диазабицикло[3.3.1]нонановый и пиридинные фрагменты.

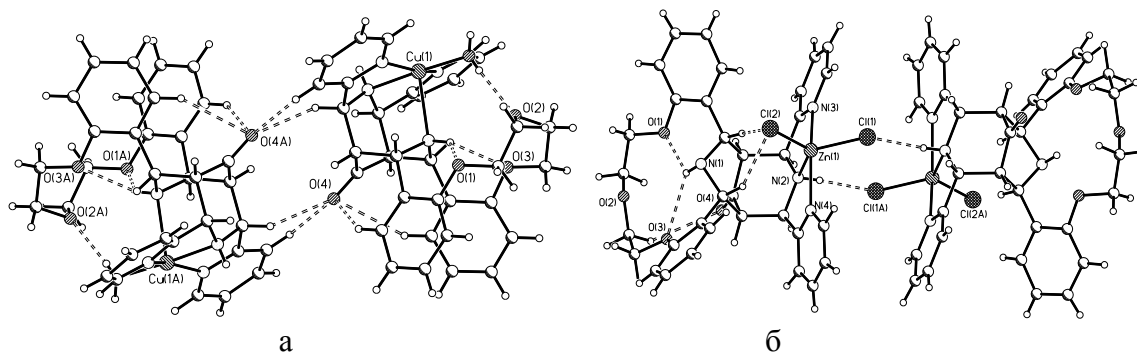


Рис 1. Строение биядерных ассоциатов в комплексах Cu(II) (а) и Zn(II) (б) с биспидино-аза-14-краун-4-эфиром.

Работа ведется совместно с кафедрой органической химии РУДН и ИОНХ РАН им.Н.С. Курнакова.

Литература

- [1] P. Comba, C. Haaf, and H. Wadepohl. Universitat Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut, INF 270, D-69120 Heidelberg, Germany, March 24, **2009**.
[2] Н.М. Колядина, В.И. Сокол, В.Б. Кварталов, и др. *Журнал неорганической химии*/ **2013**, 58 (6), 762–768.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АДЕНОЗИНТРИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ С КАТИОННЫМИ СЕРА-НИТРОЗИЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ЖЕЛЕЗА - ДОНОРАМИ NO

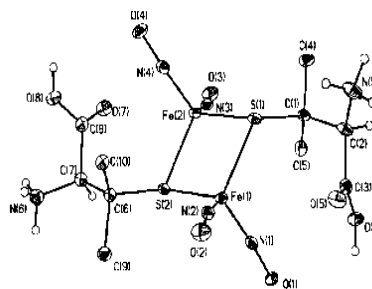
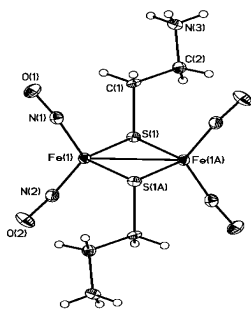
А.Н. Козырев¹, Е.А. Саратовских², Б.Л. Психа², Н.А. Санина²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
e-mail: tfgtfg@narod.ru

Биядерные нитрозильные комплексы железа с функциональными серосодержащими лигандами являются синтетическими аналогами активных центров нитрозильных [2Fe-2S] ферредоксинов - доноров монооксида азота (NO) *in vivo* [1]. Их реакции с различными клеточными субстратами представляют интерес с точки зрения исследования механизмов действия этих высокорекреационных интермедиатов как потенциальных терапевтических средств. Аденозинтрифосфорная кислота (АТФ) играет исключительно важную роль в обмене энергии и веществ в организмах. Ранее было установлено, что нитрозильный комплекс железа с тиосульфатом (ТНКЖ) образует комплекс с АТФ: константа комплексообразования составляет $K_{к/обр} = k_1/k_2 = (9,2 \pm 0,7) \cdot 10^4$ м/л [2].

В настоящей работе исследовали реакцию взаимодействия АТФ с биядерными катионными нитрозильными комплексами железа “ μ -S” структурного типа, содержащими: пеницилламиновый (ПЕН) и цистеаминовый (ЦАК) лиганды. Структуры дикатионов солей ЦАК и ПЕН представлены ниже:



Исследования проводили спектрофлуориметрическим методом. Установлены кинетические закономерности и рассчитаны константы комплексообразования. Анализ ЯМР и ИК спектров показывает, что в обоих случаях образуется новое координационное соединение за счёт ковалентных связей с адениновым фрагментом АТФ; фосфорные остатки АТФ остаются не затронутыми и сохраняют «энергетический» потенциал макроэргических связей.

Литература

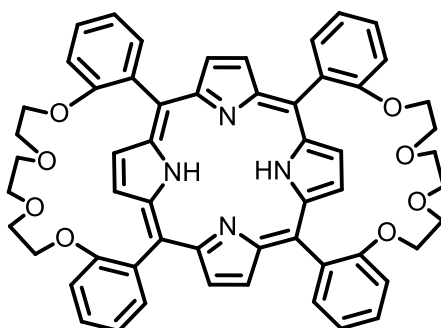
- [1] Н.А. Санина, С.М. Алдошин. *Изв. АН. Сер.хим.*, **2011**, 7, 1199-1227.
[2] Е.А. Saratovskikh, B.L. Psikha, N.A. Sanina. *Natural Science*, **2013**, 5, 7, 800-810.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НОВОГО КРАУН-ПОРФИРИНА С НЕКОТОРЫМИ d-МЕТАЛЛАМИ

В.Е. Коцюба, Н.М. Колядина, А.Т. Солдатенков

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
e-mail: vasilyk@yandex.ru

Порфириновые макроциклы и особенно их металлокомплексы обладают уникальными свойствами как красители, катализаторы и переносчики электронов в биологических системах [1]. Порфирин **1**, синтезированный в нашей лаборатории, является представителем нового класса азакраунофанов, содержащего краун-эфирные заместители.



(1)

Методом спектрофотометрического титрования были исследованы процессы его депротонирования (Bu_4NOH в DMSO) и протонирования (CF_3COOH в смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{MeCN}$), а также образование металлокомплексов с катионами Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ag^{2+} и Hg^{2+} , в присутствии трифторуксусной кислоты. Для получения комплексов в кристаллическом состоянии порфирин **1** нагревали с ацетатами (или нитратами) Cu(II) , Co(II) , Zn(II) , Ag(I) . По данным LCMS-анализа, соотношение металл-лиганд в выделенных комплексах составляет 1:1. В случае Hg(II) , данные ЭСП позволяют предположить образование “сэндвичевого” комплекса с соотношением металл-лиганд 3:2, содержащего ацетат-ионы в качестве аксиальных лигандов [2].

Следует отметить, что в свободном лиганде **1** предпочтительно транс-расположение краун-эфирных фрагментов относительно средней плоскости порфиринового цикла, что подтверждается данными РСА [3]. Смена конформации краун-фрагментов в **1** при взаимодействии с катионами металлов или малых молекул, например аминокислот (сопровождающаяся изменениями в ЭСП), может стать основой применения **1** в качестве хемосенсора.

Литература

- [1] Б.Д. Березин Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М: Наука, **1985**.
- [2] M.F. Hudson and K.M. Smith. *Tetrahedron*. **1976**, 32, 597-601.
- [3] V.E. Kotsuba, N.M. Kolyadina, A.T. Soldatenkov and V.N. Khrustalev. *Macroheterocycles*. **2013**, 6(1), 74-76.

ГАЗОФАЗНАЯ РЕАКЦИЯ ТРИМЕТИЛАЛЮМИНИЯ С АММИАКОМ: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

А.С. Лисовенко¹, А.Ю. Тимошкин¹, М. Binnewies², Е. Milke²

¹Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

²University of Hannover, Hannover, Germany

e-mail: lisovenkoanna@gmail.com

Химия газофазных координационных соединений элементов 13-15 групп представляет интерес благодаря их применению в качестве прекурсоров для синтеза современных материалов для нано- и микроэлектроники. Одним из наиболее распространенных путей, ведущих к таким соединениям, является химическое осаждение из газовой фазы донорно-акцепторных (ДА) комплексов, образованных MR_3 и YH_3 (M – элементы 13 группы, Y – элементы 15 группы, R – H, галоген или органический заместитель). Общая схема реакций между триметилалюминием и аммиаком в конденсированной фазе представлена ниже [1]:



Последовательное элиминирование метана приводит к амидо- и имидосоединениям и в итоге – к нитриду алюминия.

Однако интермедиаты газофазных реакций мало изучены, механизм процесса не известен. В данной работе проведено детальное квантово-химическое исследование механизмов реакций между триметилалюминием и аммиаком в газовой фазе. Методом V3LYP/TZVPP получены энергетические профили процессов диссоциации, элиминирования и олигомеризации. Показано, что лимитирующей стадией для генерации олигомерных форм в парах является элиминирование метана от донорно-акцепторного комплекса $Al(CH_3)_3NH_3$. Масс-спектрометрическим методом изучены газофазные реакции между триметилалюминием и аммиаком (дейтероаммиаком). Обнаружено, что при температуре 388 К в парах протекает спонтанная реакция с образованием олигомерных продуктов, в том числе $[(CH_3)_2AlNH_2]_{2,3}$. В отличие от предыдущих работ [2,3] нами впервые экспериментально показано, что образование олигомеров не требует дополнительной лазерной активации и протекает даже при пониженных давлениях. Полученные результаты открывают путь для контролируемого синтеза наночастиц нитрида алюминия в газовой фазе методом CVS (chemical vapor synthesis) [4].

Выражаем благодарность Ресурсному центру «Вычислительный центр Санкт-Петербургского государственного университета» (РЦВЦ СПбГУ). Работа выполнена в рамках темплана СПбГУ № 12.37.139.2011, № 12.50.1563.2013 и № 12.38.255.2014.

Литература

- [1] Bahr, G. Fiat. *Review of German Science, 1939-1946*, 24, *Inorganic Chemistry*, 155 (as cited in: A.W. Laubengayer, J.D. Smith, G.G. Ehrlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 542).
 [2] A. Demchuk, S. Simpson, B. Koplitz. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 1727.
 [3] A. Demchuk, S. Simpson, B. Koplitz. *Electrochem. Soc. Proc.* **2001**, 13, 389.
 [4] H.Y. Sohn. *Chemical Vapor Synthesis of Inorganic Nanopowders*, Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, NY 11788, **2011**.

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И ТОКСИЧНОСТИ МЕДЬ-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ГЛУТАТИОНА

Е.И. Лялина, А.И. Фокина, Т.Я. Ашихмина

Вятский государственный гуманитарный университет, Киров, Россия
email: lyalina.ekaterina@inbox.ru

Известно, что биологически-активные тиоловые соединения защищают наш организм от токсичного действия тяжелых металлов. Они связывают ионы металлов в комплексы, которые могут обладать полезными свойствами. В качестве одного из таких соединений может выступать комплекс глутатиона с ионами меди. К сожалению, сведения о составе и структуре этого соединения единичные, и иногда противоречивые, а данные по влиянию состава соединений меди (II) с глутатионом на их токсичность очень малочисленны. Поэтому **целью** нашей работы стало исследование состава и структуры медь-содержащих соединений и выявление их токсичности.

Синтез медь-содержащих соединений глутатиона проводили в растворе при комнатной температуре. Смешивали растворы сульфата меди (II) и глутатиона (концентрации 33 ммоль/дм³) в мольном соотношении 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6.

Методами спектрофотометрии и потенциометрии исследовали свойства полученных комплексов в растворе. В результате установили, что в водном растворе наиболее устойчив комплекс меди с одной молекулой глутатиона в качестве лиганда, логарифм его константы устойчивости 5,8.

Методами рентгенофлуоресцентного анализа и ИК-спектроскопии исследовали свойства выделенных веществ, установили, что соотношение массы меди к массе серы в полученных соединениях отличается от такового в реакционной смеси. Можно выделить три вида синтезированных комплексов по соотношению элементов Cu к S: 5:2, 7:4, 1:1. Определили, что связь с ионами меди во всех вариантах осуществляется через тиоловую группу, участие в образовании комплексов других функциональных групп глутатиона не однозначно.

Исследование токсичности выделенных комплексов проводили по методике, основанной на изменении интенсивности биолюминесценции генно-инженерного штамма бактерий. В ходе эксперимента было установлено, что насыщенные растворы веществ сильно токсичны. В случае поступления этих веществ в объекты окружающей среды в количествах достаточных для образования насыщенных растворов, создадутся губительные для биоты условия существования. При разбавлении насыщенного раствора в 1,5 раза индекс токсичности резко уменьшается и даже наблюдается стимуляция биолюминесценции. Варианты 1:5 и 1:6 остаются токсичными. При разбавлении насыщенных растворов в два раза индекс токсичности уменьшается еще сильнее, идет стимуляция люминесценции, для всех вариантов веществ, кроме варианта 1:3.

Исследования будут продолжены. Необходимо установить структурную формулу синтезированных соединений, изучить токсичность не только методом биолюминесценции, но и другими методами.

Литература

- [1] Д.В. Сыщиков. Фитохелатины: структура, биосинтез, функции. *Вестник Харьковского национального аграрного университета: Серия биология*. 2007, 2 (11), 6–17.
[2] Сборник методик для практикума по спектрофотометрии. Под ред. Пешковой В.М. М., 1970. 34 с.

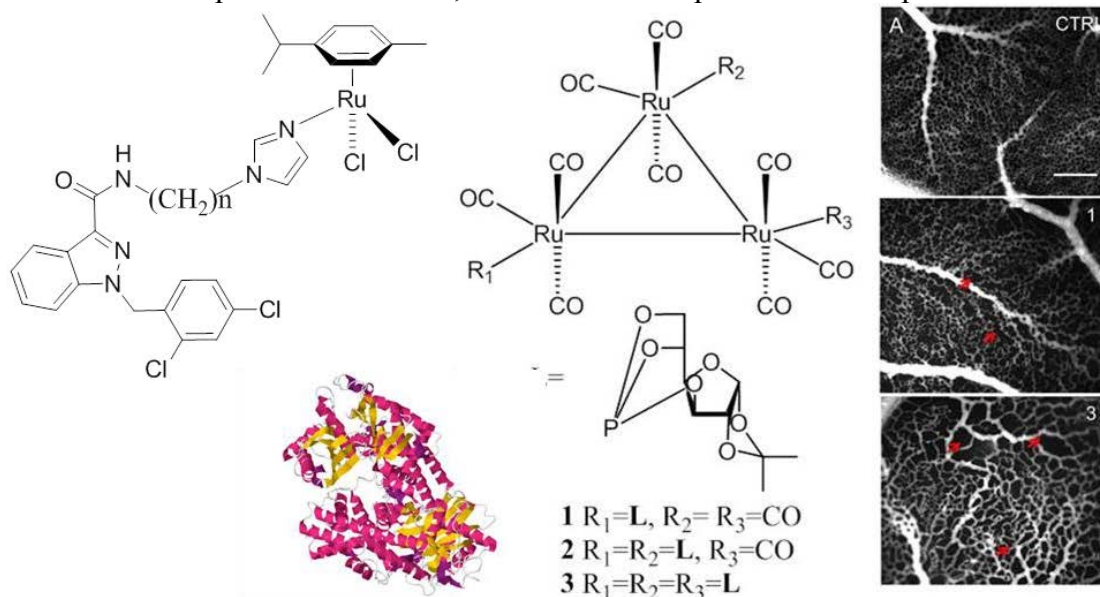
ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ РУТЕНИЯ

А.А. Назаров, Ю.Н. Носова, Е.Р. Милаева

Кафедра органической химии, МГУ имени М.В.Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, Россия
e-mail: alexey.nazarov@me.com

Платиновые комплексы (цисплатин, карбоплатин и оксалиплатин) являются наиболее широко используемыми химиотерапевтическими препаратами при лечении злокачественных новообразований. Основным недостатком платиновых лекарственных средств является их низкая избирательность и большое количество побочных эффектов, в том числе, высокая токсичность и устойчивость некоторых типов опухолей. Координационные соединения рутения, а в последние годы, металлоорганические соединения рутения показывают себя как перспективные лекарственные кандидаты для лечения опухолевых заболеваний лишённые недостатков их платиновых предшественников.

В данной работе представлены новые системные подходы к синтезу противоопухолевых соединений рутения, которые воздействуют на клеточные механизмы раковых новообразований, такие как гликолиз и ангиогенез, несбалансированные в злокачественных клетках. Представленные соединения показывают высокую активность на различных типах раковых клеточных культур в экспериментах *in vitro* и являются хорошими ингибиторами ангиогенеза, что было подтверждено в экспериментах *in vivo*.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 13-03-00513-а, 14-03-01101-а и 13-03-12460 офу-м.

Литература

- [1] A.A. Nazarov, D. Gardini, M. Baquie, L. Juillerat-Jeannere, T.P. Serkova, E.P. Shevtsova, R. Scopelliti, P.J. Dyson. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 2347-2350.
[2] A.A. Nazarov, M. Baquié, P. Nowak-Sliwinska, O. Zava, J.R. van Beijnum, M. Groessl, D.M. Chisholm, Z. Ahmadi, J.S. McIndoe, A.W. Griffioen, H. van den Bergh, P.J. Dyson. *Sci. Rep.* **2013**, 3, Article Number 1485.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ С АМИНОКИСЛОТАМИ В ВОДНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Н.П. Огородникова, Н.Н. Старкова, Ю.И. Рябухин

Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

e-mail: general_chemistry@astu.org

Координационные соединения меди с аминокислотами обычно получают взаимодействием солей меди с аминокислотами, но они могут быть получены и прямым методом [1]. В продолжение этих исследований изучены возможность повышения эффективности такого взаимодействия при использовании двухкомпонентных смесей аминокислот и электрохимическое поведение меди в этих системах.

Объектами исследования служили α -аминокислоты $H_2NCHRCOOH$ [глицин ($R = H$), аланин ($R = CH_3$), аспарагин ($R = H_2NOCCH_2$)] и β -аланин ($H_2NCH_2CH_2COOH$). В качестве растворителей использовались диметилформамид (ДМФА) и вода. Реакции проводили при соотношении компонентов медь : аминокислота 1 : аминокислота 2, 1 : 1 : 1 (концентрация каждой аминокислоты 0,5 моль/л); медь : аминокислота 1 : аминокислота 2, 1 : 2 : 1 (концентрация первой аминокислоты 1 моль/л, второй – 0,5 моль/л). Эксперименты осуществляли при комнатной температуре (20 °С) и при температурах кипения реакционных смесей. Количество ионов меди(II), перешедших в раствор, определяли иодометрическим методом [2].

При совместном воздействии аминокислот происходит повышение эффективности химического растворения меди в 2-7 раз. В системах, содержащих глицин и β -аланин, наибольшее влияние оказывает соотношение аминокислот. В других системах изменение соотношения аминокислот с медью не оказывает значительного влияния на эффективность её растворения, что, по-видимому, связано с незначительной растворимостью аминокислот и их медных комплексов в ДМФА и блокированием поверхности меди аминокислотами.

Электрохимическое поведение меди изучали в водных растворах аминокислот и их смесей при концентрациях 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} и 10^{-1} моль/л.

В растворах β -аланина с глицином или α -аланином, образующими устойчивые комплексы в объёме электролита, анодное окисление меди ускоряется, его эффективность практически равна действию каждой аминокислоты.

В водных растворах аспарагина двухстадийное окисление меди протекает при концентрациях 10^{-4} и 10^{-1} моль/л; при концентрациях 10^{-3} и 10^{-2} моль/л разделение стадий отсутствует. Поляризационные затруднения возрастают при уменьшении концентрации от 10^{-1} до 10^{-3} моль/л и, возможно, обусловлены изменением характера ориентации молекул аспарагина относительно поверхности меди.

Таким образом, оценка эффективности химического и электрохимического растворения металлической меди в водных растворах аминокислот показала, что в нейтральных средах β -аланин оказывает ингибирующее действие на незапассивированную медь, а взаимодействие молекул аспарагина с медью при наложении тока существенно зависит от концентрации аминокислоты.

Литература

[1] Н.П. Огородникова, Н.Н. Старкова, Ю.И. Рябухин. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. **2009**, *12*, 45-47.

[2] В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова. *Медь*. М.: Наука. **1990**, 279 с.

КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ НЕКОТОРЫХ ГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

М.В. Пожаров, Т.В. Захарова

ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»
e-mail: PozharovMV@info.sgu.ru

Гидроксибензойные кислоты и, в частности, салициловая (2-гидроксибензойная) кислота и ее замещенные широко применяются в медицине в качестве антибактериальных и антимикробных агентов. Одним из важнейших параметров, определяющих биологическую активность соединений, является pK_a , где K_a – константа равновесия реакции депротонирования. Величина pK_a играет очень важную роль в определении таких качеств потенциального лекарственного средства, как адсорбция, распределение, метаболизм и выделение.

В литературе имеются сведения о хорошей корреляции между рассчитанными для газовой фазы теоретическими дескрипторами молекул и экспериментально определенными константами кислотности. Поскольку для нахождения корреляционной зависимости допустима более высокая погрешность при расчете энергических характеристик молекулы, то можно представить pK_a как линейную функцию от величины ΔH : $pK_a = a \cdot \Delta H^0_r + b$. Для кислоты НА реакцию депротонирования можно условно записать в виде $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, соответственно, ΔH^0_r для такого процесса находится как разность энергий ($E(A^-) + E(H^+) - E(HA)$), рассчитанных теоретически. В связи с этим, целью данной работы является установление взаимосвязей между полученными экспериментально значениями величин pK_a и рассчитанными значениями энтальпии депротонирования карбоксильной группы в вышеуказанных кислотах. Электронная структура и геометрия молекул кислот рассчитаны различными методами с использованием комплекса Firefly v. 8.0.

Для оценки точности использованных методов рассчитанные параметры геометрии молекулы салициловой кислоты были сопоставлены с результатами ее кристаллографического исследования [1]. Было установлено, что использованные методы достаточно хорошо описывали геометрические характеристики «остова».

Рассчитанные значения разницы между энергиями протонированной и депротонированной форм кислот (с учетом эмпирически определенного значения энергии протона в газовой фазе) сопоставлены с экспериментальными данными о константах диссоциации. Установлено, что использование неэмпирического метода 3-21G(d,p) позволяет получить высокую корреляцию ($R^2 = 0,97$) между экспериментальными значениями констант диссоциации исследуемых кислот и рассчитанными значениями энергий их депротонирования при относительно низких временных затратах. Использование сольватационной модели РСМ, применение DFT-методов расчета, учет корреляционно-обменного потенциала (MP2), а также увеличение базисного набора не приводят к существенному увеличению качества корреляционной зависимости. Полученные корреляционные уравнения могут быть использованы для априорной оценки pH различных замещенных гидроксibenзойных кислот.

Литература

[1] Y. Kwon. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*. **2000**, 532, 227-237.

КАНАЛЫ ПРЕССОВАННОЙ САХАРОЗЫ КАК УЛЬТРАМИКРОРЕАКТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПРЕПАРАТОВ

С.С. Бердоносов, Д.А. Твердохлеб

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: berd@radio.chem.msu.ru

В последние десятилетия препараты из наночастиц различных неорганических и органических веществ привлекают большое внимание исследователей и практиков из-за своих уникальных характеристик. Известно, однако, что из-за высокой поверхностной энергии как приготовление, так и сохранение таких препаратов представляет собой сложную задачу. В связи с этим длительное время остаются актуальными поиски новых эффективных путей получения высокодисперсных препаратов. Для решения этой проблемы используют различные приемы, среди которых обращают на себя внимание подходы, основанные на использовании коллектива ультрамикрореакторов. Например, для получения фотонных шариков предложен двухшаговый темплатный метод [1]. Возможно также использование трековых мембран [2], каналы которых могут выступать как микрореакторы для получения частиц требуемых размеров. При использовании этих и других сходных приемов возникает, однако, ряд проблем, в том числе: проблема воспроизводимости (постоянности) параметров матрицы и проблема извлечения из матрицы полученного вещества без его разрушения.

В данной работе предпринята попытка получения высокодисперсных препаратов малорастворимых веществ в порах прессованной сахарозы. Сахароза служила водорастворимой матрицей при проведении в ее объеме в водной среде соответствующей реакции осаждения. В качестве модельного вещества был выбран сульфат бария, образующийся при взаимодействии сульфата натрия и хлорида бария. Для получения препаратов несколько капель водных растворов хлорида бария и сульфата натрия определенной концентрации помещали на противоположные стороны небольшого куска сахарозы, вносили сахарозу на несколько секунд в воду и давали растворам перемещаться в объем сахарозы навстречу друг другу. В результате в насыщенном растворе сахарозы возникали твердые микрочастицы, форма которых задавалась формой той полости, где происходил рост частицы. После растворения в воде всего куска сахарозы осадок $BaSO_4$ отделяли фильтрованием через трековые фильтры (производитель ОИЯИ, Дубна), диаметр пор которых составлял 0,18 мкм. Отфильтрованные частицы сушили и далее в сухом виде хранили в плотно укупороженных бюксах. Препараты характеризовали по данным рентгенофазового анализа, электронной микроскопии (в сочетании с определением элементного состава) и дисперсионного анализа. Результаты показали, что указанным путем можно получить кристаллы $BaSO_4$ в виде тонких нитей, протяженных плоских частиц и микрочастиц иной формы.

Литература

- [1] Yi G.-R., Moon J.H., Manoharan V.N. *et al.* Packings of Uniform Microspheres with Ordered Macropores Fabricated by Double Templating, *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13354.
[2] C. Charcosset, R. Kieffer, D.Mangin *et al.* Coupling between Membrane Processes and Crystallization Operations. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *124*, 5489.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ И ЭТИЛЕНДИАМИНОМ

А.Ю. Цыпленкова¹, Н.Н. Лобанов², М.А. Ершов³, О.В. Кольцова¹, В.Г. Скворцов¹

¹Чувашский государственный педагогический университет
им. И. Я. Яковлева, Чебоксары, Россия

²Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

³Чувашская государственная сельскохозяйственная академия, Чебоксары, Россия
e-mail: anna.leontyeva@mail.ru

Известно, что дикарбоновые кислоты (ЩК, МК, ЯК), а также аминспирты (МЭА, ДЭА, ТЭА), амины (ЭДА, ГМТА, ГМДА) обладают многими полезными свойствами, в том числе – биологической активностью.

С целью исследования характера взаимодействия, а также поиска новых биогенных препаратов, методами изотермической растворимости, изомолярных серий, молярных отношений с применением денси-, рефракто- и рН-метрии была изучена тройная физико-химическая система янтарная кислота – моноэтанолламин – вода при 25 °С.

При этом методами физико-химического анализа было установлено образование нового комплексного соединения. Химическим и элементным анализами определен состав, который отвечает молекулярной формуле $C_2H_4(COOH)_2 \cdot NH_2C_2H_4OH$.

Двойное соединение выделено в виде кристаллов, разработана методика синтеза, проведена идентификация химическим, рентгенометрическим анализами и ИК-спектроскопией. Наблюдаемые изменения частот поглощения в ИК-спектрах указывают на образование комплексного соединения путем перехода протона от карбоксильной группы кислот к атому азота аминогруппы с образованием солей Аррениуса $[HOC_2H_4(N^+H_3)] \cdot [H_5C_4O_4]^-$.

Данные рентгенодифракционных спектров, снятых на автоматизированном дифрактометре ДРОН-7, свидетельствуют о том, что соединение $C_2H_4(COOH)_2 \cdot NH_2C_2H_4OH$ имеет собственный набор межплоскостных расстояний (d , Å), относительных интенсивностей дифракционных отражений ($I_{отн}$, %) и дифракционных символов (HKL). Параметры элементарной ячейки: $a = 5,8114$ (40) Å; $b = 8,4527$ (44) Å; $c = 9,0993$ (49) Å; $\alpha = 87,70$ (73)°; $\beta = 73,95$ (24)°; $\gamma = 80,57$ (11)°; $V = 423,74$ (36) Å³. Триклинная сингония.

Для выявления физиологической активности в лабораторных и полевых условиях проведены опыты с водными растворами гидросукцината моноэтанолламиния $C_2H_4(COOH)_2 \cdot NH_2C_2H_4OH$ на семенах яровой пшеницы сорта «Московская 35», ячменя сорта «Эльф», овса сорта «Адамо». Установлено, что применение 0,001%-го раствора указанного комплекса увеличивает всхожесть семян, скорость прорастания, содержание хлорофилла в листьях и урожайность сельскохозяйственных культур [1, 2].

Литература

- [1] Пат. Ru 2474113C1(РФ). Средство для предпосевной обработки семян сельскохозяйственных культур. В.Г. Скворцов, М.А.Ершов, Ю.Ю. Пыльчикова, О.В. Кольцова, А.Ю. Леонтьева. Оpubл. 10.02.2013. Бюл. №4.
- [2] Пат. Ru 2483545 C1(РФ). Способ получения стимулятора зерновых культур. В.Г. Скворцов, М.А. Ершов, Ю.Ю. Пыльчикова, О.В. Кольцова, А.Ю. Цыпленкова. Оpubл. 10.06.2013. Бюл. №16.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ МИКРООРГАНИЗМОВ В ПРОЦЕССАХ ДЕКАРБОНИЗАЦИИ МИНЕРАЛОВ

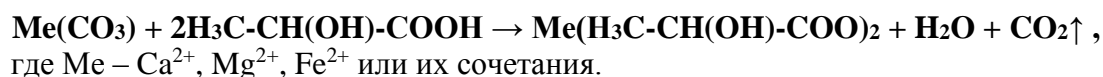
В.Ю. Черненко, В.И. Стогний, И.М. Астрелин

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев, Украина
e-mail: chvy039@mail.ru

Одним из самых перспективных направлений современной технологии переработки минерального сырья является использование органических кислот микробного происхождения.

Новая концепция предполагает внедрение комплексной безотходной переработки минерального сырья, включая небалансовую породу и примесные минералы, с использованием органических кислот и метаболитных газов (например, CO₂ или H₂S) микробного происхождения [1].

Проверка возможности использования органических кислот, синтезированных микроорганизмами, но уже очищенных от микроорганизмов, подтвердила целесообразность и перспективность такого подхода для выщелачивания целого ряда промышленно важных минералов. Например, использование молочной кислоты (0,5 – 1,0 М), синтезированной молочнокислыми бактериями (*Lactobacillus bulgaricus*) для декарбонизации и, соответственно, обогащения Жвановских карбонат-фтор-апатитов (Украина), позволяет получить на 120% больше полезных минеральных компонентов (причем именно водорастворимых), чем при использовании традиционной серной (H₂SO₄) или фосфорной (H₃PO₄) кислот, используемых при производстве фосфорных минеральных удобрений. Экономическая целесообразность использования этой органической кислоты была подтверждена путем получения принципиально новых продуктов выщелачивания минералов, образующихся в результате реакций типа:



Эти продукты не просто безопасны для обслуживающего персонала и окружающей среды, но и могут быть использованы в качестве минеральных удобрений или кормовых добавок для животных. Кроме того, они имеют самостоятельное промышленное и коммерческое значение, а такие вмещающие породы, как кальцит (CaCO₃), магнезит (MgCO₃) или доломит (CaCO₃·MgCO₃) превращаются в данном случае в сырье для получения не менее ценных минеральных соединений и кормовых добавок - лактата кальция (Ca(H₃C-CH(OH)-COO)₂) и лактата магния (Mg(H₃C-CH(OH)-COO)₂).

Приводятся термодинамические и кинетические параметры процесса декарбонизации минералов молочной кислотой.

Литература

[1] В.Ю. Черненко, И.М. Астрелин, С.Б. Шехунова, Е.В. Новикова. *Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов*. Материалы междунар. науч.-техн. конф. Минск: БГТУ. 2012, Ч. 1, 140 – 144.

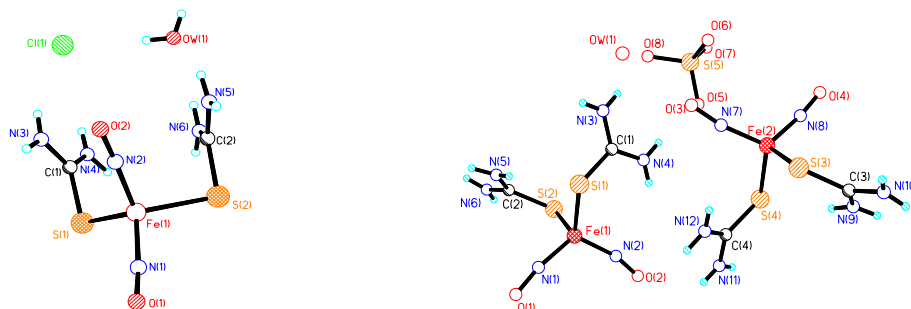
НОВЫЕ КАТИОННЫЕ МОНОЯДЕРНЫЕ ДИНИТРОЗИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА С ТИОМОЧЕВИНОЙ – ДОНОРЫ NO

Н.Ю. Шматко, Н.А. Санина, Д.В. Корчагин, Г.В. Шилов, Н.С. Ованесян, С.М. Алдошин

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

e-mail: green4natasha@mail.ru

In vivo активные центры [2Fe-2S] ферредоксинов под действием монооксида азота (NO) превращаются в моноядерные [1Fe-2S] динитрозильные комплексы железа (ДНКЖ), которые выполняют функции хранения и транспортировки клеточного NO - важнейшего регулятора многообразных физиологических процессов [1]. Создание биомиметиков ДНКЖ с биологически активными серосодержащими лигандами (R) открывает возможность фундаментального исследования природы химической связи в {Fe(SR)₂(NO)₂} координационном узле и разработки новых лекарственных препаратов с заданными свойствами [2]. Нами впервые разработаны методы синтеза водорастворимых форм биомиметиков ДНКЖ - катионных моноядерных динитрозильных комплексов железа с тиомочевинной (рис.1):



[Fe((NH₂)₂CS)₂(NO)₂]Cl·H₂O (I)

[Fe((NH₂)₂CS)₂(NO)₂]₂SO₄ (II)

Комплекс **I** кристаллизуется в триклинной сингонии: параметры ячейки $a=6,1592(3)$ Å, $b=7,7762(3)$ Å, $c=13,7972(6)$ Å, $\alpha=103,857(4)^\circ$, $\beta=92,350(4)^\circ$, $\gamma=108,216(4)^\circ$, $V=604.61(5)$ Å³, пр.гр. P-1, Z=2, $\rho=1.766$ г/см³. Комплекс **II** кристаллизуется в ортогональной сингонии с параметрами ячейки $a=12.6103(8)$ Å, $b=10.3501(2)$ Å, $c=37.1230(5)$ Å, пр.гр. Pbcа. В ИК-спектрах соединений интенсивные полосы валентных колебаний связи NO лежат в области 1746, 1808 см⁻¹ (**I**) и 1734, 1808 см⁻¹ (**II**). Параметры ЯГР спектра: $\delta_{Fe}=0,290(1)$ мм/с, $\Delta E_Q=1,198(1)$ мм/с (при $\Gamma=0.282(1)$ мм/с, T=85K). Поликристаллы **I** и **II** имеют характерные сигналы ЭПР с $g_I=2.036$ и $g_{II}=2.035$. В 1% растворах ДМСО значения $g_I=2.033$ и $g_{II}=2.032$ приближаются к таковым для клеточных ДНКЖ с глутатионом и другими алифатическими тиолилами [3]. В порошках число спинов на атом железа ≈ 1 , в растворах $< 0,4$ и уменьшается во времени. Соединения **I** и **II** генерируют NO в протонных средах без дополнительной активации: количество выделившегося в раствор NO для комплекса **II** (2.2 нМ/на моль комплекса, навеска 4,8μМ, анаэробные условия, pH 7,0) значительно выше, чем для комплекса **I** (0.5нМ) в аналогичных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-00272.

Литература

- [1] A.R. Butler, I.L. Megso. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1155.
 [2] N.A. Sanina, S.M. Aldoshin. *Russ.Chem.Bull. (Engl.Transl.)* **2011**, *60*, 1223.
 [3] A.F. Vanin, V.A. Serezhenkov, V.D. Mikoyan, M.V.Genkin. *NO: Biol. & Chem.* **1998**, *2*, 224.

**СЕКЦИЯ
«НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И
КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ»**

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

**РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ
ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА
МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА (МЭК)**

М.М. Агагусейнова, З.Е. Гулиева, Н.И. Салманова

*Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия, Баку, Азербайджан
e-mail: minira_baku@yahoo.com*

Известно, что МЭК является ценным промежуточным продуктом в химической промышленности, а также широко используется в качестве растворителя. Известные промышленные методы получения МЭК имеют ряд недостатков, такие как двухстадийность процесса, высокая температура и давление процесса, а также использование дорогостоящих серебросодержащих катализаторов. Участие в первой стадии процесса концентрированной серной кислоты приводит к коррозии оборудования и увеличению энергетических затрат.

В связи с актуальностью и перспективностью данного направления в Азербайджанской Государственной Нефтяной Академии проводятся исследования по изучению возможностей комплексообразования соединений переходных металлов в активации молекулярного кислорода и органического субстрата для проведения реакции окисления бутена с целью получения метилэтилкетона в более мягких условиях.

На основе изучения ряда переходных металлов проведено систематическое исследование их каталитической активности, выбран оптимальный состав катализатора, обеспечивающий эффективный результат.

Осуществление процесса получения МЭК предложенным нами способом путем взаимодействия координированных переходными металлами и тем самым активированных бутена и кислорода имеет ряд отличий от существующих способов получения метилэтилкетона и ряд преимуществ, заключающихся в том, что процесс осуществляется при мягких условиях: атмосферном давлении и температуре 80⁰С с высоким выходом и селективностью целевого продукта. При этом валентности ионов переходных металлов не изменяются и вода не принимает участия в образовании метилэтилкетона.

СИНТЕЗ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НЕФТЯНЫХ ПОРФИРИНОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АЛКЕНОВ

М.М. Агагусейнова, Г.Н.Абдуллаева, М.Б.Адыгезалова

*Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия, Баку, Азербайджан,
e-mail: minira_baku@yahoo.com*

В разработке новых высокоселективных методов оксигенирования углеводородов при умеренных температурах особое внимание уделяется применению порфириновых комплексов переходных металлов в качестве катализаторов. В отличие от металлокомплексов органических соединений порфириновые комплексы переходных металлов могут рассматриваться как реконструированные природные ферменты. Однако, синтетические металлопорфириновые соединения практически не растворяются в углеводородах и требуют использования сложных и дорогостоящих дополнительных химических реагентов с целью гомогенизации системы. Среди природных металлопорфиринов особенно интересными являются нефтяные металлопорфириновые комплексы, которые отличаются простотой получения и широким применением в нефтехимических процессах.

В работе приводятся данные по синтезу нефтяных металлопорфириновых комплексов переходных металлов путем выделения смеси металлопорфиринов из нефтей.

Строение синтезированных комплексов установлено методом ИКС и электронной спектроскопии. Каталитическая активность изучена в реакции оксигенирования непредельных соединений и олефинов молекулярным кислородом.

Смесь нефтяных металлопорфиринов из нефти выделена экстракцией ацетоном, этанолом и другими селективными экстрагентами. Выделенная смесь не может быть применена для каталитического оксигенирования углеводородов, т.к. различные металлы направляют реакции по разному механизму. В связи с этим смесь металлопорфириновых комплексов нефти, содержащая разные металлы, превращается в смесь металлопорфиринов, имеющих только один требуемый металл.

Нужный катион переходного металла вводили в порфириновое кольцо путем металлирования. Образование металлопорфириновых комплексов (МП) в результате этих превращений установлено изучением их электронных спектров. В электронных спектрах этих соединений обнаружены полосы поглощения при 509-517 нм, 556-569 нм и 523-534 нм, характеризующие наличие координационных связей между ионами переходных металлов и атомами азота в полости порфиринового кольца.

В ИК спектрах металлопорфиринов, полученных на основе нефтяного порфиринового концентрата, обнаружены характерные полосы, подтверждающие присутствие геминового кольца.

Для оценки каталитического эффекта, полученных на основе нефтяного порфиринового концентрата металлопорфиринов, проведено их испытание в качестве катализатора разложения перекиси водорода. Принимая во внимание эффективные каталитические свойства полученных металлопорфиринов, мы использовали эти вещества в качестве катализатора для эпоксидирования непредельных углеводородов молекулярным кислородом. Оказалось, что при оксигенировании циклогексена в присутствии каталитических количеств нефтяного металлопорфиринового комплекса (НПК) при комнатной температуре с выходами 27-47% образуется окись циклогексена. По аналогичной методике также проведено эпоксидирование триметилэтилена, циклопентена, 1-метилциклогексена и стирола.

СМЕШАННАЯ КООРДИНАЦИЯ МЕРКАПТОЭТАНОЛА В ШЕСТИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПАЛЛАДИЯ

А.Н. Азизова, Ш.Г. Гасымов, Т.Я. Аскерова, Х.И. Гасанов

Институт химических проблем им. Акад. М.Ф.Нагиева НАНА, Баку, Азербайджан
e-mail: iradam@rambler.ru

При изучении комплексообразования палладия(II) с β -меркаптоэтанолом показано, что получают комплексы различного состава и строения. Ранее нами было получено гексаядерный комплекс палладия $[\text{Pd}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}]$ кластерного типа, где лиганды координированы монодентатно по атому серы и гидроксильная группа лиганда не участвует в координации.

В настоящей работе изучено поведение β -меркаптоэтанолола в щелочной среде в присутствии палладия(II) и показано, что в зависимости от условия проведения синтеза формируется ранее не известный гексаядерный комплекс иного состава и строения – $[\text{Pd}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}^-)_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Основу структуры составляют гексаядерные нейтральные комплексы и молекулы воды. Шесть атомов палладия расположены по вершинам октаэдра, где две из них координируются четырьмя молекулами депротонированной сульфгидрильной и гидроксильной группами меркаптоэтанолола. В комплексе все молекулы меркаптоэтанолола координируются в цис-расположении с тиолатными атомами серы и кислорода гидроксильной группы лиганда. Каждый атом палладия замыкает в двух пятичленных металлоциклах PdSCCO. Координационную сферу трех атомов палладия составляют три мостиковых атома серы. Все атомы палладия имеют плоско-квадратную координацию с небольшим тетраэдрическим искажением. В комплексе четыре молекулы β -меркаптоэтанолола координируются ковалентно-полярно по атому серы и донорно-акцепторной связью с гидроксильной группой лиганда. Характерной особенностью кристаллической упаковки комплекса – $[\text{Pd}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}^-)_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ является то, что гидроксильные группы β -меркаптоэтанолола формируют сильные межмолекулярные водородные связи, взаимодействуя друг с другом донорно-акцепторной связью. Такое условие приводит к образованию линейной структурой цепи, в которой водородные связи играют важную роль в поддержании сложной структуры. Факт депротонирования сульфгидрильной и гидроксильной группы лиганда и бидентатной координации ее по атому серы и кислорода, занимающему мостиковое положение следует из данных ИК-спектров комплекса $\nu_{\text{Pd-S}}^{\text{коорд}}=294$ и 280 см^{-1} , $\nu_{\text{OH}}^{\text{коорд}}=3450 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{Pd-O}}=570 \text{ см}^{-1}$.

Результаты ИК-спектроскопического изучения комплекса – $[\text{Pd}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}^-)_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ хорошо сходятся с данными рентгеноструктурного анализа, согласно которому металлхелатное кольцо в комплексе не является плоским, этому свидетельствуют полученные ИК-полосы поглощения.

Дифференциально-термический анализ комплекса показывает, что термическое разложение соединения включает в себя пять переходов. Имеются четыре пика, соответствующие эндотермическим процессам, то есть - слабые теплопоглощающие процессы при 110, 138, 156 и 188⁰С и широкий пик для экзотермических процессов при температуре 202⁰С. Разложение комплекса начинается с 246⁰С.

Таким образом, впервые получены гексаядерные комплексы палладия с β -меркаптоэтанолом смешаннокоординированного типа, где из восьми молекул меркаптоэтанолола, в четырех молекулах происходит депротонирование сульфгидрильной и гидроксильной группы, а в других координированных лигандах депротонируется только сульфгидрильная группа. В обоих случаях лиганды координируются бидентатно.

СИСТЕМА $\text{CuGdS}_2 - \text{PbS}$

О.М. Алиев, Д.С. Аждарова, В.М. Рагимова, С.Т. Байрамова,
Т.Ф. Максудова, Э.С. Кули-заде

*Институт Химических Проблем им. акад. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана, Баку,
Азербайджан
e-mail: chem.@science.az*

Поиск новых неорганических материалов, обладающих самым разнообразным сочетанием свойств, представляет собой важную задачу, стоящую перед химией полупроводников. Большая роль в создании таких материалов отводится полупроводниковым системам с участием редкоземельных элементов.

Целью настоящего исследования является разрез $\text{CuGdS}_2 - \text{PbS}$ квазитройной системы $\text{PbS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Gd}_2\text{S}_3$.

Синтез образцов разреза $\text{CuGdS}_2 - \text{PbS}$ проводили в запаянных кварцевых ампулах при нахождении шихты в графитовом тигле. Лигатуры (CuGdS_2 и PbS) синтезировали предварительно из элементов прямым методом.

Максимальная температура синтеза 1375К. После окончания синтеза сплава системы $\text{CuGdS}_2 - \text{PbS}$ отжигали при 1100К в течение недели. Продолжительность отжига обеспечивалось достижением образцов равновесного состояния.

Отожженные сплавы исследовали методами ДТА (НТР – 73), РФА (ДРОН – 3, $\text{Cu} - \text{излучение}$, $\text{Ni} - \text{фильтр}$). Микротвердость образцов системы измеряли на микротвердомере ПМТ- 3.

По результатам дифференциально- термического метода анализа в системе $\text{CuGdS}_2 - \text{PbS}$ протекает сложное химическое взаимодействие. На термограммах сплавов системы наблюдаются три ряда термических эффекта: 1310, 1225, 1420 относящиеся к эвтектическим превращениям и ликвидусу системы.

Для выявления микроструктуры сплавов применяли травители H_2SO_4 и NH_4NO_3 . По данным микроструктурного анализа все сплавы, за исключением состава 1:1, двухфазные. Результаты измерения микротвердости сплавов системы $\text{CuGdS}_2 - \text{PbS}$ от состава согласуются с данными РФА. В системе наблюдается три ряда значений микротвердости: 1350, 1445, 1400мПа, относящиеся к фазам CuGdS_2 , PbCuGdS_3 , PbS .

Проведенные физико-химические анализы согласуются и подтверждают образование в системе новой промежуточной фазы состава PbCuGdS_3 .

Результаты проведенных исследований дали возможность построить диаграмму состояния системы $\text{CuGdS}_2 - \text{PbS}$.

Ликвидус системы $\text{CuGdS}_2 - \text{PbS}$ состоит из ветвей первичной кристаллизации Gd_2S_3 , CuGdS_2 , PbCuGdS_3 и PbS . При соотношении 1:1 образуется соединение PbCuGdS_3 , плавящееся конгруэнтно при 1443К.

Диаграмму состояния системы можно условно представить в виде двух подсистем: $\text{CuGdS}_2 - \text{PbCuGdS}_3$ и $\text{PbCuGdS}_3 - \text{PbS}$. Соединение PbCuGdS_3 образует эвтектику с исходными компонентами. Координаты эвтектических точек 70 мол % PbS (1225К), 20 мол % PbS (1310 К).

Заметных областей растворимости на основе соединений PbS , CuGdS_2 , PbCuGdS_3 не фиксировано.

Таким образом, изучено фазовое равновесие в системе $\text{CuGdS}_2 - \text{PbS}$ и установлено образование четверного соединения PbCuGdS_3 , плавящегося конгруэнтно.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{Fe}(n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)(\text{H}_2\text{O})_{1,5}$

Б.Т. Усубалиев¹, Ф.Б. Алиева², К.А. Мансурова², С.Р. Мамедова²

¹Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», Азербайджан, Аз. 1010, Баку, ул. Д. Алиева, 227

²Институт химических проблем им. акад. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана, Баку

Азербайджан, Аз 1143, Баку, пр. Г. Джавида, 29.

e-mail: a.fira 01ch@mail. ru

Значительный интерес к фталатам и терефталатам различных металлов, проявляющийся в последнее время, определяется возможностью их широкого применения. Так, терефталат цинка используется в качестве активатора вулканизации при производстве резины, а терефталат кальция в качестве смазки для предотвращения прилипания резины к технологическим волокнам [1]. Слоистая структура фталатов и терефталатов позволяет применять их в качестве молекулярных сит и адсорбентов, в частности, терефталат меди(II) используется для предотвращения N_2 , Ar, Xe [2].

Настоящая работа посвящена синтезу и физико-химическому исследованию комплексного соединения терефталата железа(II) с полтора молекулами воды с целью дальнейшего получения на его основе невалентных соединений с различными «гостевыми молекулами».

Комплексное соединение было получено взаимодействием натриевой соли терефталевой кислоты с сульфатом железа(II) в слабокислой среде.

Для исследования продукта синтеза использовались методы рентгенофазового (РФА), дифференциально-термического (ДТА) и ИК- спектроскопического анализов. Элементный состав полученного продукта определяли методом газовой хроматографии на анализаторе CHNSO «E» фирмы Carlo ERBA.

Содержание железа(II) рассчитывали из кривой потери массы по количеству оксида, полученного после нагревания на дериватографе до 900°C .

По результатам химического элементного анализа был сделан вывод, что состав полученного соединения отвечает формуле $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2) \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$.

Сравнение ИК- спектров комплексного соединения и терефталевой кислоты показывают, что в ИК- спектре кислоты полоса поглощения в области $1720\text{-}1300 \text{ см}^{-1}$ в спектре комплексного соединения заменяется на две полосы 1519 ; 1409 см^{-1} и 1600 см^{-1} , относящиеся к ассиметричным и симметричным полосам поглощения карбоксильных групп терефталатного дианиона хелатной координации. Кроме этого в ИК - спектре в области 3613 см^{-1} появляется четкая полоса, относящаяся к молекулам воды. Высокие значения полос поглощения показывает, что полтора молекулы являются не координированными с центральным атомом.

Все проводимые исследования подтверждают химическую формулу комплексного соединения, полученного в результате элементного анализа.

По нашему мнению, комплексное соединения имеет полимерно-цепочечную структуру.

Предварительные исследования показали, что полученное комплексное соединение положительно действует на реологические свойства высокопарафинистых нефтей, в частности она уменьшает вязкость на нефти 35-40%.

Литература

[1] R.F. Grossman, F.W. Mckane. Gumi; Fasern, Kunsts. **1988**, 41 (7). 356-358.

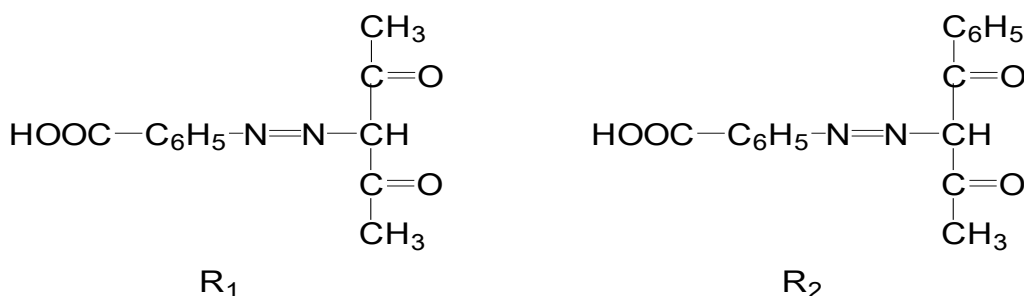
[2] W. Mori, F. Inoue, K. Yoshida. *Chem Lett.* **1997**, 12, 1219-1220.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С АЗОПРОИЗВОДНЫМИ АЦЕТИЛАЦЕТОНА И БЕНЗОИЛАЦЕТОНА

Р.А. Алиева, Ф.С. Алиева, Ф.О. Мамедова, Ф.М. Чырагов

*Бакинский Государственный Университет,
Гянджинский Государственный Университет
Az1148 Азербайджан, Баку, ул.3 Халилова, 23
e-mail: farqana_@mail.ru*

pH-метрическим методом в водно-этанольном растворе (1:1) определены константа диссоциации реагентов, синтезированных на основе ацетилацетона и бензоилацетона, а также константа устойчивости комплексов ряда переходных металлов с этими реагентами.



pH-метрическое титрование смеси реагентов и солей соответствующих металлов проводили в водно-этанольной среде (1:1) с учетом поправки Бейтса, при соотношении M:R=1:1.

Для расчета констант диссоциации реагентов и констант устойчивости комплексов использовали алгебраический метод и метод наименьших квадратов. Расчет $K_{\text{дис}}$ реагентов вели с использованием уравнения

$$-\lg K_{\text{дис}} = \text{pH} + \lg[\text{HA}] - \lg[\text{A}^-].$$

Установлено, что $\text{p}K_{\text{R}_1} = 10,47 \pm 0,02$, $\text{p}K_{\text{R}_2} = 10,22 \pm 0,04$

На основании экспериментальных данных установлено, что во всех случаях кривые титрования комплексов лежат ниже кривой титрования реагента, что указывает на процесс комплексообразования в растворе. Результаты расчетов констант устойчивости комплексов представлены в таблице.

реагенты	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺
R ₁	8,38±0,04	5,59±0,06	6,17±0,05	7,25±0,05	7,13±0,05	6,18 ±0,04
R ₂	8,24±0,03	5,48±0,05	6,14±0,05	7,20±0,06	7,09 ±0,04	7,02±0,05

Расчет функций образования и исследования комплексов [9] показал, что они изменяются в пределах $0 < n \leq 1$. Это свидетельствует об образовании в растворе (для двухвалентных металлов)- комплексов Me^+R , (для трехвалентных металлов)- комплексов Me^{3+}R .

Как видно из таблицы для всех реагентов прослеживается одна и та же закономерность: устойчивость комплексов уменьшается в ряду $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, что подтверждает подчиненность закону Ирвинга-Вильямса.

Полученные результаты показывают, что комплекс Fe(III) и Cu(II) с этим реагентом обладают наиболее широкими аналитическими возможностями.

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПРОИЗВОДНЫМИ 2,6-ДИ-ТРЕТ- БУТИЛФЕНОЛА

Т.А. Антоненко, Д.Б. Шпаковский, Ю.А. Грачева, Ву Яохуань, Д.В. Альбов, В.Ю. Тюрин,
Л.А. Асланов, Е.Р. Милаева

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: taisiya.antonenko@mail.ru

Оловоорганические соединения являются перспективными кандидатами для создания цитотоксических лекарственных препаратов [1]. Токсичность оловоорганических соединений обусловлена связыванием атома Sn с SH-группами белков, так же, как и индуцированием окислительного стресса организма. Введение в молекулы оловоорганических соединений антиоксидантного фрагмента 2,6-ди-*трет*-бутилфенола – миметика витамина Е способствует снижению токсичности.

Целью настоящей работы являлось изучение комплексообразования оловоорганических соединений с серо- и фосфорсодержащими производными 2,6-ди-*трет*-бутилфенола. Синтезирована серия оловоорганических соединений $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{SR})_2$ (1), $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{SR})_2$ (2), $\text{R}_2\text{Sn}(\text{SR})_2$ (3), Ph_3SnSR (4) $\text{RCH}[\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]_2 \cdot 2\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ (5), $\text{RC}[\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6) (где R = 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил) и охарактеризована методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК и РСА. Соединения 1-4 в твердом состоянии являются ковалентными мономерами с искаженной тетраэдрической геометрией вокруг Sn центра; 2,6-ди-*трет*-бутил-4-меркаптофенольные фрагменты координированы через атом S. Обнаружено, что координационными полиэдрами вокруг Sn центра в соединениях 5 и 6 являются тригональная бипирамида и октаэдр, соответственно, связь металл–лиганд осуществляется за счет координации с фосфоновым фрагментом (Рис. 1).

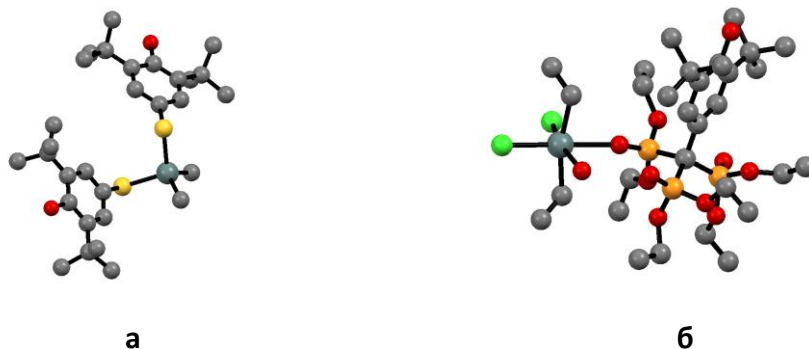


Рис. 1. Молекулярные структуры $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{SR})_2$ (а), $\text{RC}[\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б).

Окисление 1-6 было изучено методами ЭПР и ЦВА. Оно проходит с образованием феноксильных радикалов в лигандном окружении. Исследована антирадикальная активность оловоорганических производных 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов с помощью теста, заключающегося в способности соединений восстанавливать стабильный радикал 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ). Продемонстрирована высокая антирадикальная активность полученных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-03-00611, 14-03-01101, 12-03-00776).

Литература

[1] D.B. Shpakovsky, C.N. Banti, G. Beaulieu-Houle, N. Kourkoumelis, M. Manoli, M.J. Manos, A.J. Tasiopoulos, S.K. Hadjikakou, E.R. Milaeva, K. Charalabopoulos, T. Bakas, I.S. Butler, N. Hadjiliadis, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 14568-14582.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ КАЛЬЦИТА В ЭДТА

И.В. Артамонова, И.Г. Горичев, Е.Н. Чернышова, С. Громов

Университет машиностроения, Москва, Россия

e-mail: artamomova@mami.ru

Изучена зависимость скорости растворения кальцита от концентрации ЭДТА при pH 12,01. Концентрацию ионов кальция определяли обратным комплексометрическим титрованием.

Скорость растворения определяли с использованием уравнения обратимой реакции первого порядка [1]:

$$\alpha = \alpha_{\infty}(1 - \exp(-W \cdot t)) \quad (1)$$

Экспериментальная зависимость удельной скорости растворения от концентрации ЭДТА представлена на рис. 1.

$W \times 10^8$, моль/см²·с

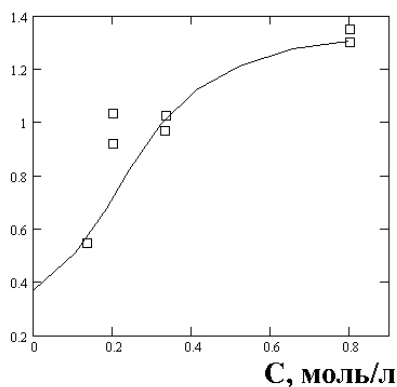


Рис. 1. Зависимость скорости растворения кальцита от концентрации ЭДТА в 0,7М КСl при pH=12, в атмосфере азота, T=293±2 К.

Из анализа данных рис. 1 следует, что скорость растворения кальцита с повышением концентрации ЭДТА увеличивается. Предложен механизм растворения кальцита, который предполагает образование на поверхности кальцита комплекса состава CaOHY³⁻ и Ca(OH)₂. Скорость растворения описывается уравнением вида:

$$W_Y = k\theta_S\theta_T \left\{ \text{ПР}_{\text{CaCO}_3} - \frac{C_{\text{CaOHY}^{3-}} C_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_{ad}} \right\}, \quad (2)$$

где k - константа скорости поверхностной реакции, K_{ad} - константа адсорбционного равновесия, θ_S, θ_T - степени покрытия катионных и анионных активных центров.

Поверхностные соединения образуются за счет адсорбции ЭДТА кальцитом.

Увеличение скорости растворения кальцита в присутствии ЭДТА связано с тем, что раствор является ненасыщенным по ионам кальция и на поверхности происходит образования комплекса, состав которого требует детального изучения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 14-03-00265 а и 14-03-31347 мол а и аналитической ведомственной целевой программы (шифр заявки № 3.5258.2011).

Литература

[1] Б.В. Романовский. Основы химической кинетики «Экзамен», 2006, 415с.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ Me^{2+} -ПИРИДОКСИН-ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТ НАТРИЯ-ВОДА

А.Г. Казарян¹, С.Л. Мкртчян¹, Г.Г. Петросян², Л.Р. Арутюнян², Р.С. Арутюнян²

¹Ванадзорский государственный педагогический институт, Ванадзор, Армения

²Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

e-mail: lusinehar@ysu.am

В настоящее время большое внимание уделяется вопросам комплексообразования в системах ион металла – поверхностно-активное вещество (ПАВ) – лиганд – вода [1,2]. Ионы биометаллов d-элементов в растительных и живых организмах вместе с биолигандами входят в состав комплексов, которые играют существенную роль в процессе жизнедеятельности человека [3,4].

В наших исследованиях в качестве комплексообразователей применялись ионы Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , в качестве лиганда – пиридоксин (витамин В₆), а в качестве ПАВ – анионный пентадецилсульфонат натрия (ПДСН). Исследования проводились методом спектроскопии электронного поглощения, состав образующегося комплекса определялся методом изомольярных серий, а значения констант устойчивости – методом соответствующих растворов.

Установлено, что ПДСН практически не влияет на состав комплекса Me^{2+} -пиридоксин-вода. Во внутреннюю сферу комплекса входят две молекулы пиридоксина, а отрицательный ион ПДСН ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3^-$) находится во внешней сфере. Комплекс можно представить общей формулой $[\text{Me}^{2+}(\text{пиридоксин})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot x \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3^-$. Более вероятное значение x является -2. Изучения проводились в домицеллярных концентрациях ПДСН (критическая концентрация мицеллообразования ПДСН равно $1.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л и снижается в присутствии ионов металлов).

Установлено, что в присутствии ПДСН уменьшаются значения констант устойчивости комплексов по сравнению с их значениями в отсутствие ПДСН. Эти данные приведены в таблице.

Значения констант устойчивости		
	в отсутствие ПДСН	в присутствии ПДСН
Mn^{2+}		$2.5 \cdot 10^2$
Co^{2+}	$16.1 \cdot 10^8$	$9.6 \cdot 10^8$
Cu^{2+}		$2.9 \cdot 10^4$

Литература

- [1] З.З. Ибрагимова. Процессы ассоциации и комплексообразования ряда переходных металлов с комплексонами, ароматическими кислотами и диаминами в растворах анионных и ионных ПАВ. Дисс. на соискание степени канд. хим. наук. Казань, 1998.
- [2] Е.А. Скворцова. Реакции комплексообразования кобальта(II) и никеля(II) с участием гидрофобных лигандов в растворах мицеллообразующих поверхностно-активных веществ. Дисс. На соискание степени канд. хим. наук. Казань, 2001.
- [3] Ю.В. Чистяков. Основы бионеорганической химии. М.: Химия, Колосс, 2007, 539 с.
- [4] Ю.М. Киселев, Н.А. Добрынина. Химия координационных соединений. М.: Academia, 2007.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА(III) С N,O,S-СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

И.А. Бабенко, А.И. Вильмс

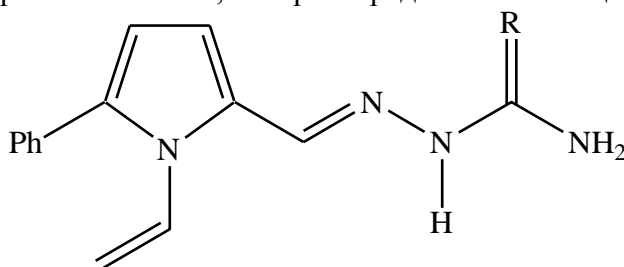
Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

e-mail: legatt112@yandex.ru

В современной науке синтез новых комплексных соединений (КС) осуществляется не столько для удовлетворения академического интереса, сколько для решения тех или иных конкретных задач.

В частности, в связи с широким применением КС переходных металлов VI и VIII групп побочных подгрупп периодической системы в качестве эффективных катализаторов для процессов селективной олиго- и полимеризации этилена в высшие α -олефины (бутен-1, гексен-1 и октен-1) в настоящее время актуальной является задача получения новых КС хрома(III) с различными N,O,S-донорными лигандами.

В качестве лигандов для новых КС выбрали семикарбазоны, тиосемикарбазоны и гуанилгидразоны 1-винилпиролл-2карбальдегидов [1], впервые полученные и выделенные в ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН, которые представлены общей формулой:



R = O, S, NH

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

Обзор литературных данных, позволил нам предложить методики синтезов КС на основе Cr(III) и указанных выше N,O,S,-донорных лигандов.

Нами были успешно выполнены синтезы трех новых КС Cr(III), которые были выделены в виде индивидуальных веществ и исследованы физико-химическими методами.

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

Литература

- [1] А.И. Михалева, А.В. Иванов, А.М. Васильцов, И.А. Ушаков, J.S. Ma, G. Yang. *Химия гетероциклических соединений*. **2008**, 9, 1384-1390. / A.I. Mikhaleva, A.V. Ivanov, A.M. Vasil'tsov, I.A. Ushakov, J.S. Ma, G. Yang. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. **2008**, 44, 9, 1117-1122.
- [2] A. Castineiras, R. Carballo, T. Perez. *Polyhedron*. **2001**, 20, 5, 441-448.
- [3] T.S. Lobana, Rekha, R.J. Butcher. *Transition metal chemistry*. **2004**, 29, 3, 291-295.

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ

Т.А. Бабенко, И.Е. Елаева, Е.М. Узлова, Л.П. Шаулина

*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия**e-mail: krom_07@mail.ru*

Наряду с комплексообразующими сорбентами, синтезированными с использованием полимерной основы, применение для концентрирования находят сорбционные материалы, которые получают иммобилизацией комплексообразующего вещества на подходящий носитель – целлюлозную бумагу, полимерный материал, ткань и т.д. Применение сорбционных материалов расширяет возможности методов определения с предварительным концентрированием [1]. Среди комплексообразующих сорбентов практический интерес представляют сополимеры на основе 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ), проявляющие сорбционную активность за счет атома азота в четвертом положении. Протонирование атома азота позволяет считать сополимеры анионообменниками. С другой стороны, донорные свойства атома азота показывают возможность координационного взаимодействия гетерокольца как лиганда [2].

Исследованы сорбционные свойства сополимера ВТ с акрилонитрилом (АН) при соотношении ВТ:АН=20:80 по отношению к тетрахлоридному комплексу палладия. Извлечение тетрахлоридного комплекса палладия $[PdCl_4]^{2-}$ не зависит от концентрации серной кислоты в интервале 1-5М, при концентрации соляной кислоты более 3М извлечение падает, в растворах азотной кислоты извлечение ниже, чем в серной и соляной. Сорбционная емкость составляет 160, 140 и 80 мг/г в 1М растворах серной, соляной и азотной кислот, коэффициент распределения изменяется от $9,5 \cdot 10^4$ до $1,8 \cdot 10^4$, соответственно. Методами ИК, КР-спектроскопии, элементного анализа показано, что комплексообразование осуществляется по четвертому атому азота гетероцикла, атомы азота акрилонитрильного фрагмента не принимают участия в координации. Ионы палладия количественно элюируются раствором тиомочевины с температурой 60°C, и на этом основано их сорбционно-атомно-абсорбционное определение.

Способность сополимера ВТ+АН и его комплекса с палладием растворяться в ДМФА использована для получения сорбционного материала. Навеску марли пропитывали ДМФА-раствором сополимера определенной концентрации с последующим высушиванием. Сорбционные свойства материала изучали в динамическом режиме, для проведения которого готовили патрон с сорбционным материалом высотой 1,5 см. Установлено, что хлоридный комплекс палладия извлекается в интервале концентрации соляной кислоты 10^{-3} -3М, при концентрации соляной кислоты более 3М происходит снижение сорбции. Скорость пропускания раствора 1,8 мл/мин. Количественное извлечение отмечается из растворов с концентрацией от 0,25 мкг/мл до 2 мкг/мл. Палладий элюируется из фильтрующего сорбционного материала раствором тиомочевины. Выявлены оптимальные условия элюирования. Количественное извлечение Pd возможно в присутствии ионов Fe^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . Ионы меди способны сорбироваться и элюироваться в условиях, выбранных для Pd.

Литература

- [1] Л.П. Шаулина, И.П. Голентовская, Л.И. Анциферова. *Известия вузов. Химия и хим. технология.* **2001**, 44, 4, 16-18.
[2] Т.Г. Ермакова, Л.П. Шаулина, Н.П. Кузнецова. *ЖПХ.* **2009**, 82, 10, 1750-1754.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ИЗОСТРУКТУРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Hal}_4(4\text{-CNPy})$, где Hal – Cl, Br

С.А. Баранец¹, С.В. Волков¹, О.Г. Янко¹, Л.Б. Харькова¹, Ю.В. Миронов², А.И. Смоленцев²

¹Институт общей и неорганической химии НАН Украины, Киев, Украина

²Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: svyatium@mail.ru

Взаимодействием OsO_4 с раствором Se в S_2Cl_2 при 100°C получен тиоселенохлорид осмия состава $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$. Методом вырезания кластерных ядер из этого соединения в среде лиганда-комплексообразователя 4-цианопиридина (4-CNPy) получен биядерный кластерный комплекс состава $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Cl}_4(4\text{-CNPy})_4$ [1].

Взаимодействие OsO_4 с раствором S в Se_2Br_2 при 100°C приводит к образованию кристаллического продукта состава $\text{Os}_2\text{S}_8\text{Se}_2\text{Br}_8$. Данный тиоселенобромид осмия также реагирует с 4-CNPy с образованием комплекса $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Br}_4(4\text{-CNPy})_4$ (рис. 1), который изоструктурен хлоридному комплексу. Новое соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии: $a = 22.8665(10)$ Å, $b = 12.3757(5)$ Å, $c = 11.2531(6)$ Å, $\beta = 107.379(2)$ Å, $V = 3039.1(2)$ Å³, $Z=4$.

Синтезированные комплексы представляют собой димеры, в которых длина связи Os–Os составляет 2.76 Å, атомы осмия соединены двумя мостиками $\mu\text{-S}^{2-}$ и имеют шестикоординационное октаэдрическое окружение. Ионы галогена координируются осмием в экваториальной плоскости по *цис*-положениям. Две молекулы 4-CNPy координированы к атомам осмия пиридиновым азотом по *транс*-положениям.

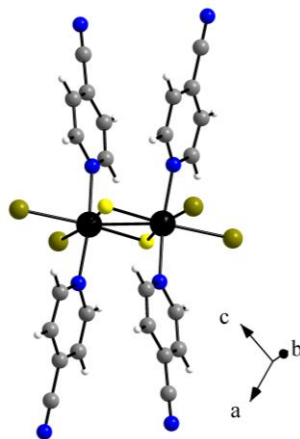


Рис. 1. Строение комплексов $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Hal}_4(4\text{-CNPy})$, где Hal – Cl, Br.

Наличие в синтезированных изоструктурных соединениях осмия кластерного остова $[\text{Hal}_2\text{OsS}_2\text{OsHal}_2]$, а также присутствие аналогичного фрагмента в структуре $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$, дает возможность предполагать стабильность данной группировки в этих соединениях и, следовательно, наличие такого фрагмента в соединении $\text{Os}_2\text{S}_8\text{Se}_2\text{Br}_8$.

Литература

[1] С.В. Волков, Р.Е. Гладышевский, Ю.В. Миронов, П.Ю. Демченко, О.Г. Янко, А.И. Смоленцев, З.А. Фокина, Л.Б. Харькова, С.А. Баранец. *Коорд. химия*. **2012**, 38, 3, 179-184.

**ЭКСТРАКЦИЯ ВАНАДИЯ(V) N',N'-ДИАЛКИЛГИДРАЗИДАМИ НА ОСНОВЕ
КИСЛОТ VERSATIC ИЗ КИСЛЫХ СРЕД**

Т.Д. Батуева, Т.Ю. Насртдинова

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук (ИТХ УрО РАН)
e-mail: tdbatueva@mail.ru*

Для выделения и концентрирования ионов ванадия из сернокислых и солянокислых растворов обычно используют экстракционные методы. Степень извлечения ионов металла в органическую фазу зависит от его состояния в водных растворах. Для соединений ванадия(V) характерно многообразие ионных форм, как при низком, так и при высоком содержании кислот. Известен широкий круг экстрагентов для выделения ванадия из сернокислых и солянокислых растворов [1-3]. Успешное применение экстракции во многом зависит от создания новых селективных экстрагентов.

Ранее было установлено, что N',N'-диалкилгидразиды 2-этилгексановой кислоты извлекают ванадий(V) из сернокислых и хлороводородных сред в узкой области pH – 1,8-2 [4].

Нами были изучены условия экстракции ванадия(V) растворами N',N'-диметилгидразида на основе фракций разветвленных высших карбоновых кислот Versatic 10 в керосине с добавлением 10 об.% модификатора – 2-этилгексанола из кислых сред. Определены оптимальные условия экстракции в зависимости от концентраций H₂SO₄, HCl и экстрагента, предложен состав извлекаемых комплексов. Наибольшая степень извлечения ионов ванадия из сернокислых растворов достигается за 5 мин контактирования фаз в области pH (2,8-3,55). С ростом кислотности среды до C_{H₂SO₄} ≈ 3 моль/л извлечение ванадия вначале снижается до 20 %, а затем медленно увеличивается и достигает 40 % при концентрации H₂SO₄ 8,4 моль/л. Максимальное Извлечение V(V) из растворов HCl достигает 88 % в области pH 3 – 3,5. В отличие от ранее изученных гидразидов [4] экстракция гидразидами на основе трет-карбоновых кислот Versatic происходит в менее кислой области pH, а извлечение ионов ванадия происходит в более широком интервале, причем как в сернокислых, так и хлороводородных средах. Исследованы условия реэкстракции ванадия(V) из органической фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-00025-а).

Литература

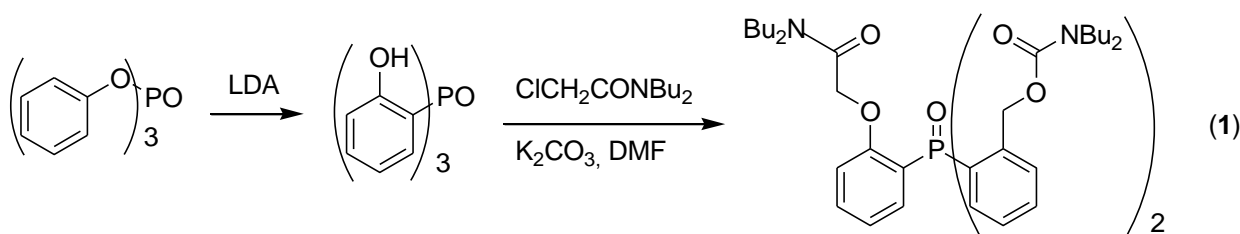
- [1] Г.М. Ритчи, А.В. Эшбрук. Экстракция: *Принципы применения в металлургии*. М.: Металлургия, **1983**. 408 с.
- [2] А.А. Палант, В.А. Брюквин, В.А. Петрова. *ЖНХ*. **2007**, 52 (6), 1035-1040.
- [3] Л.Д. Курбатова, Т.А.Синицина, Л.Н. Гаридулич, Л.М. Шарыгин. *ЖНХ*. **1991**, 36 (10), 2708-2710.
- [4] Т.Д. Батуева, В.И. Карманов. Экстракция ванадия(V) N',N'-диалкилгидразидами карбоновых кислот из кислых растворов. *ЖНХ*. **2011**, 56 (6), 1042-1046.

СИНТЕЗ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТРИПОДАЛЬНОГО ИОНОФОРА НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННОГО ТРИФЕНИЛФОСФИНОКСИДА

Т.В. Баулина, И.Ю. Кудрявцев, М.П. Пасечник, С.В. Матвеев, А.Г. Матвеева

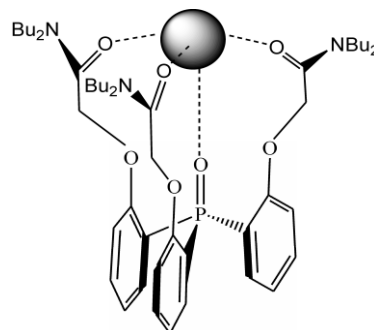
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук, Москва, Россия
e-mail: zaq@ineos.ac.ru

Триподальные лиганды представляют большой интерес для экстракционных технологий извлечения и разделения, а также при создании искусственных рецепторов, поскольку они прочно удерживают катионы металлов благодаря способности к образованию множества координационных связей. В настоящей работе разработан метод синтеза нового триподального лиганда с ограниченной конформационной подвижностью на платформе трифенилфосфиноксида, функционализированного карбамоильными группами:



Как и другие триарилфосфиноксиды, молекула соединения **1** имеет устойчивую конформацию "пропеллера", причем орто-заместители ориентированы в ту же сторону, что и P=O группа. При такой конфигурации формируется полость, в которую может входить катион металла и координироваться с четырьмя атомами кислорода.

Потенциально тетрадентатный предорганизованный лиганд **1** (L) образует комплексы с f-элементами, например: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}$ (**3**), $2\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**4**). Строение комплексов в твердом состоянии и растворах изучено методами ИК и ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{31}P) спектроскопии.



Установлено, что в уранильном комплексе **2** лиганд координирован тридентатно (одной P=O и двумя C=O группы, одна C=O свободна), причем обе C=O группы координированы через внутрисферную молекулу воды и комплекс имеет строение $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Комплекс **3** полученный из нитрата неодима имеет биядерное строение - $[\text{NdL}_2(\text{NO}_3)]^{2+}[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$, с тридентатной координацией лиганда **1** (через P=O и две C=O группы). Нитрат лютеция также образует ионный биядерный комплекс **4** - $[\text{Lu}(\text{NO}_3)\text{L}]^{2+}[\text{Lu}(\text{NO}_3)_5]^{2-} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в котором наблюдается тетрадентатная координация лиганда **1** (P=O и три C=O группы).

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума Российской академии наук (программа П 8).

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РЯДА МЕТАЛЛОВ С ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМИ СОРБЕНТАМИ

Р.А. Алиева¹, Дж.И. Мирзаи², Ф.Н. Бахманова¹, Г.Г. Назарова¹, З.М. Алиева¹,
С.Р. Марданова³, К.С. Абдуллаева², С.З. Гамидов¹

¹Бакинский Государственный Университет, Азербайджан

²Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия

³Гянджинский Государственный Университет

e-mail: fidan_chem@rambler.ru

Проблема определения в водных средах малых количеств ионов токсичных тяжелых металлов, относящихся к числу наиболее экологически опасных загрязнителей, по-прежнему является актуальной для мониторинга окружающей среды. Несмотря на большие успехи современного приборостроения, сохраняется необходимость предварительного концентрирования.

Использование сорбентов, модифицированных хелатообразующими реагентами или функциональными группами, позволяет значительно увеличить степень извлечения и коэффициенты распределения ионов металлов. Представленная работа посвящена изучению возможности отдельного определения Ni(II), Cu(II), Cd(II), Fe(III), U(VI), Th(IV) Mo(VI), Ge(IV).

Для приготовления растворов использовали NiSO₄·7H₂O, CuSO₄·5H₂O, Cd(NO₃)₂·4H₂O, Fe₂(SO₄)₃, UO₂SO₄·3H₂O, Th(NO₃)₄·5H₂O, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, GeO₂. Все реактивы были квалификации х.ч. или ч.д.а. Растворы солей металлов (0,01 М) готовили по известным методикам. Разбавлением получали растворы необходимой концентрации. В качестве твердой фазы использовали сорбент на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом. Синтезированными сорбентами была изучена сорбция металлов с исследованием влияния кислотности среды, концентрации металлов, ионной силы на сорбцию.

Для измерения рН растворов использовали иономер И-130. В качестве индикаторного электрода использовали стеклянный электрод, предварительно выдержанный в смешанном растворителе в течение суток и градуированный по стандартным буферным растворам. Для измерения использовали кварцевые кюветы с толщиной 1 см.

Изучено влияние рН на комплексообразование металлов с хелатообразующими сорбентами в диапазоне рН 1-10. Результаты исследования показали, что количественное извлечение достигается в интервале рН 4-7. Известно, что ионная сила раствора существенно влияет на гибкость твердофазной матрицы и состояние функциональных групп аналитического реагента. Поэтому исследована зависимость аналитического сигнала от концентрации раствора KCl в диапазоне 0,1-1,2 М. Отмечено отрицательное влияние увеличения ионной силы раствора на сорбционные свойства сорбента, что объясняется экранированием координационно-активных групп ионами электролита.

Для полной сорбции на твердой фазе требуется выдержка во времени. Найдено, что сорбционное равновесие достигается в течение 2-х часов контакта раствора с сорбентом.

Изучено влияние разных минеральных кислот (HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HCl) с одинаковыми концентрациями на десорбцию металлов из сорбента. Эксперимент показал, что максимальная десорбция происходит в перхлоратной кислоте.

ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Ge-Te-Sm ПО РАЗРЕЗУ SmTe-Sm₅Ge₃

И.Б. Бахтиярлы, Д.С. Аждарова, З.М. Мухтарова, Э.С. Кули-заде

*Институт Химических Проблем им. акад. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана, Баку,
Азербайджан
e-mail: chem.@science.az*

Одним из путей выявления новых полупроводниковых материалов является изучение диаграммы состояния систем, компоненты которых обладают полупроводниковыми свойствами. По тройной системе Ge-Te-Sm (Ge-GeTe-SmTe-Sm) изучены разрезы: Ge_{0,80}Te_{0,20}-Sm_{0,80}Te_{0,20}, GeTe-Sm, Ge_{0,84}-Te_{0,16}-Sm₅Ge₂Te₇, являющиеся неквазибинарными сечениями тройной системы [1-2], а SmTe-GeTe, GeTeSm₅Ge₃ квазибинарные [1-3]. Целью настоящей работы является исследование системы SmTe-Sm₅Ge₃. Синтез сплавов системы SmTe-Sm₅Ge₃ проводился из элементов при температуре 2000К. Гомогенизирующий отжиг проводился в течение 700ч. Отожженные сплавы системы SmTe-Sm₅Ge₃ изучались методами физико-химического анализа. Дифференциальный Термический анализ (НТР – 75), ВДТА-8М (T_{пл}≥1500÷2000К), рентгенофазовый анализ (ДРОН – 3 CuR_α излучении, Ni – фильтр), а микроструктурный анализ был проведен на приборе МИМ – 7. Микротвердость образцов системы SmTe - Sm₅Ge₃ измеряли на микротвердомере ПМТ – 3.

Микроструктурный анализ отожженных сплавов показал, что все сплавы системы двухфазные. Измерение микротвердости сплавов системы SmTe-Sm₅Ge₃ определило, что полученные значения микротвердости: 170 и 345 соответствуют фазам SmTe и Sm₅Ge₃ соответственно. Термическое исследование установило, что фиксированные термические эффекты на кривых нагрева и охлаждения всех сплавов являются обратимыми.

На основании проведенного физико-химического анализа построена диаграмма состояния сечения SmTe-Sm₅Ge₃. Ликвидус разреза состоит из двух ветвей первичной кристаллизации фаз. Часть ликвидуса в интервале концентрации 52 мол% соответствует первичному выделению SmTe, а в интервале концентрации 48 мол % кристаллизуется Sm₅Ge₃.

Кристаллизация заканчивается при температуре эвтектики 1600К. Ниже линии солидуса совместно кристаллизуются две фазы SmTe, и Sm₅Ge₃. Состав эвтектики определен графическим путем построением треугольника Таммана и соответствует 52мол% SmTe, и температуре 1600К.

На основании исходных компонентов SmTe, и Sm₅Ge₃ твердые растворы практически не обнаружены.

Таким образом, разрез SmTe-Sm₅Ge₃ является квазибинарным, эвтектического типа.

Литература

- [1] З.М. Мухтарова, Д.С. Аждарова. *Политермические сечения Ge_{0,80}Te_{0,20} – Sm_{0,80}Te_{0,20} тройной Sm-Ge-Te, тезисы докладов научной конференции посвященной 85-летнему юбилею общенационального лидера Гейдара Алиева*, Баку: «Bakı Universiteti», **2008**, 169-170.
- [2] З.М. Мухтарова, И.Б. Бахтиярлы, Д.С. Аждарова. *Система Ge_{0,84}Te_{0,16} – Sm₅Ge₂Te₇, тезисы докладов научной конференции посвященной 100-летнему юбилею академика М.Ф.Нагиева*, Баку, **2007**, 32-33.
- [3] Z.M. Mukhtarova, I.B. Bakhtiyarli, D.S. Ajdarova, F.A.Novruzova. *Triple system Ge-Sm-Te. система* J. Fac. Eng. Akch. Selcuk Univ. **2007**, 22, 4, 79-82.

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЦИНКА С ГУМИНОВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

З.К. Баяхметова, Г.О. Нурғалиева., Д. Дуйсенбай, У.Ж. Джусипбеков

Институт химических наук им. А.Б.Бектурова, Алматы, Казахстан
e-mail: zamirabkz@[mail.ru](mailto:zamirabkz@mail.ru)

Гуминовые соединения представляют собой сложные полифункциональные лиганды, содержащие кислород-, азот- и серосодержащие функциональные группы: карбоксильные, фенольные и спиртовые гидроксильные, карбонильные, хинонные, метоксильные, сложноэфирные, энольные, амина, амидо- и имидогруппы, тиольные и дисульфидные группы [1, 2]. Способность гуминовых соединений связывать ионы металлов позволяет использовать их в качестве лигандов при производстве микроудобрений, кормовых и пищевых добавок, в качестве сорбентов, реагентов при водоподготовке и т.д. В связи с этим, исследование физико-химических основ процессов взаимодействия d-элементов с гуминовыми соединениями является актуальной.

В ходе проведенных экспериментальных работ изучены закономерности влияния соотношений Т:Ж, концентрации гумата натрия, нормы сульфата цинка, времени и температуры на процесс взаимодействия сульфата цинка с гуматом натрия. Экспериментальные данные свидетельствуют, что повышение температуры от 20 до 60°C и продолжительности взаимодействия от 5 до 120 мин приводит к росту выхода гуминовых кислот и количества связанного с гуминовой кислотой цинка. Результаты функционального анализа показали, что содержание связанных с цинком кислых функциональных групп в основном зависит от температуры процесса. При этом содержание замещенных цинком карбоксильных групп увеличивается до 0,6771 мг-экв, а фенольных групп – до 0,9066 мг-экв на 100 г органической массы. В ходе проведенных работ выявлено, что изменение нормы сульфата цинка, Т:Ж и концентрации гумата натрия по-разному влияет на содержание связанного с гуминовой кислотой цинка. Например, увеличение нормы сульфата цинка и концентрации гумата натрия способствует возрастанию количества связанного с гуминовой кислотой цинка, а повышение Т:Ж к снижению данного показателя. Установлены оптимальные условия процесса получения комплексов цинка с гуминовыми соединениями: концентрация гумата натрия – 1,0%, соотношение Т:Ж – 1:100, температура – 60°C, продолжительность процесса – 60 мин. Методами химического и физико-химического анализов определены состав и свойства полученных комплексных соединений. На ИК-спектрах исследуемых образцов появление полос поглощения в области 3240-3230, 621-618 и 476-470 см⁻¹ подтверждает образование координационных связей с атомами кислорода фенольных и хиноидных групп с ионом цинка. Установлено, что с ионом цинка образует координационную связь лигандные группы гуминовых соединений, принадлежащие к одной макромолекуле или к различным макромолекулам. Ионы Zn²⁺ относятся к элементам, имеющим заполненную 18-электронную оболочку, т.е. не имеют вакантных d-орбиталей. Но вследствие слабого экранирующего действия d¹⁰-оболочки цинк образует устойчивые комплексы с гуминовыми соединениями за счет донорно-акцепторного взаимодействия вакантных s и p-орбиталей.

Литература

- [1] И.В. Перминова, Д.М. Жилин. *Зеленая химия в России*. 2004, 146-162.
[2] Ш.Ж. Жоробекова. Макролигандные свойства гуминовых кислот. 1987, 196.

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОВЕДЕНИЯ КИАНИТА В ПСЕВДОЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ $Al_2O_3-SiO_2-C$ НА СВОЙСТВА ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

О.А. Белогурова, М.А Саварина, Т.В. Шарай

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Анатиты, Россия
e-mail: belog_oa@chemy.kolasc.net.ru*

Рассмотрена термодинамика процессов, протекающих в системе $Al_2O_3-SiO_2-C$, для продуктов муллитизации кианита $3(Al_2O_3 \cdot SiO_2) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SiO_2$.

Образование карбида кремния в восстановительных условиях обжига происходит в результате как прямого контакта SiO_2 с углеродом ($SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$), так и в результате взаимодействия паров SiO с углеродом ($SiO_2 + CO \rightarrow SiO + CO_2$; $SiO + 2C \rightarrow SiC + CO$; $C + CO_2 \rightarrow 2CO$).

На процесс влияют: размер частиц, наличие тесного контакта и тип углеродного восстановителя. Карбидизация алюмосиликатной матрицы способствует получению высоких показателей термостойкости у муллитографитовых огнеупоров до 50 теплосмен (1300° -вода) [1].

Кроме того, на основе гранул из кианитовой руды получены энергосберегающие материалы [2]. Карбидизированный гранулят интегрирован в получение теплоизоляционного муллитокордиеритового огнеупора.

В шихту на основе гранул в качестве добавки введен элементарный кремний в виде отхода производства ферросилиция (ОПФ). Введение ОПФ способствует образованию в поровом пространстве SiC в результате реакционного спекания ($2Si + CO \rightarrow SiC + SiO$). Возможно, происходит самоармирование муллитовой матрицы тонкими частицами карбида кремния, что сказывается на повышении прочности материала в целом.

Применение в качестве связки активного оксида магния, при температурной обработке приводит к синтезу кордиерита, с низким значением термического коэффициента линейного расширения и отсутствием анизотропии по сравнению с муллитом, что создает предпосылки к уменьшению температурного градиента и напряжений внутри изделия при нагреве и охлаждении. Порообразователями являются аммониевые соли минеральных кислот: NH_4Cl , $(NH_4)HCO_3$, $(NH_4)_2SO_4$.

Физико-технические свойства полученных изделий на основе гранул из восстановленной кианитовой руды: кажущаяся плотность – 600 - 1050 кг/м³; пористость – 62 - 75%, теплопроводность – 0,150 - 0,350 Вт/(м·К), прочность при сжатии 30 - 60 МПа.

Литература

- [1] О.А. Белогурова, М.А. Саварина, Т.В. Шарай. Термостойкие огнеупоры из кианитовой руды Кейвского месторождения. *Новые огнеупоры*. 2013, 9, 19-23.
[2] О.А. Белогурова, М.А. Саварина, Т.В. Шарай/ Легковесные муллитокордиеритовые материалы из кианитовой руды Кейвского месторождения. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2013, 7-8, 72-77.

ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ ХЕЛАТОВ Cu(II), Zn(II) И Ca(II) С НЕКОТОРЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

Т.В. Берестова, Г.Ю. Амантаева, Л.Г. Кузина, И.А. Массалимов

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

e-mail: berestovstv@gmail.com

Известно, что способность биогенных металлов к образованию биологически активных комплексов играет первостепенную роль в процессах жизнедеятельности организма, в частности, каталитической активности ферментов. Например, хорошо известны хелатные соединения Cu(II) с аминокислотами и их производными, обладающие широким спектром биологической активности [1].

С целью исследования возможности получения хелатных соединений Cu(II), Zn(II) и Ca(II) с аминокислотами в виде наноразмерных частиц нами были синтезированы комплексы Cu(II), Zn(II) и Ca(II) на основе ионов металлов и аминокислот *DL*-глицина, *DL*-валина и *DL*-треонина в соотношении 1:1 и биокоординационные соединения с одинаковыми лигандами в соотношении 1:2. Комплексы охарактеризованы методами ИК- и УФ-спектроскопии, характеристики которых соответствуют литературным данным [2].

Полученные соединения были измельчены в фарфоровой ступке с последующим приготовлением суспензии в спиртовых растворителях R-OH (R = Me, Et, *i*-Pr, *n*-Bu).

В результате проведенных исследований были получены наночастицы диаметром от 20 до 200 нм. Оказалось, что наилучший эффект для разнолигандного комплекса (Cu(val)(thr)) \cdot H₂O достигнут в EtOH и *i*-PrOH (рис.1). В этом случае более 50% частиц имело размер 20-40 нм. В метаноле и бутаноле наблюдалась тенденция к увеличению диаметра частиц. Размер частиц других измельченных комплексов Cu(II), Zn(II) и Ca(II) составил порядка 100-200 нм.

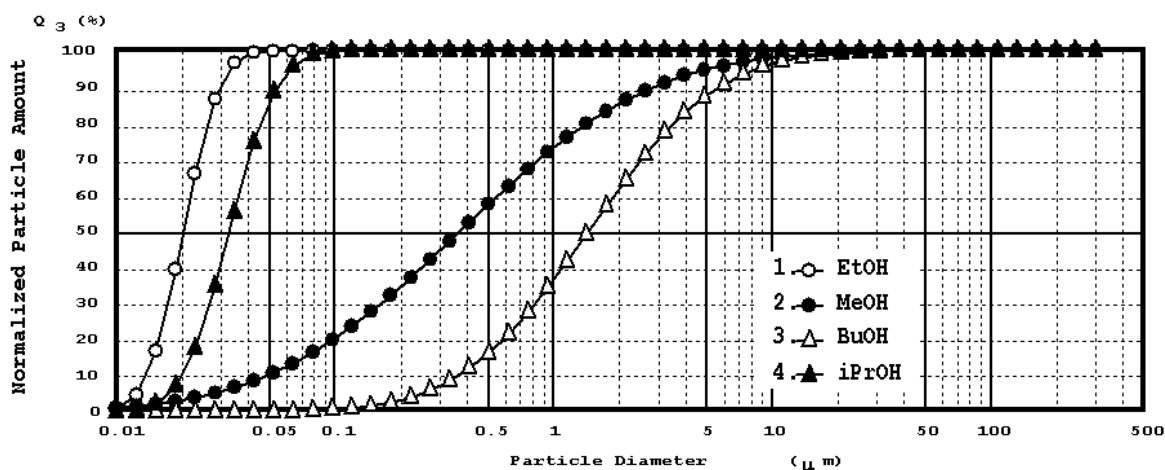


Рис. 1. Образование наночастиц комплекса (Cu(val)(thr)) \cdot H₂O в зависимости от спиртового растворителя

Таким образом, нами показано, что хелатные комплексы Cu(II), Zn(II) и Ca(II) с аминокислотами способны к образованию наночастиц диаметром 20-200 нм в спиртовых растворителях устойчивых длительное время.

Литература

- [1] A. Stanila, C. Braicu, S. Stanila, R. M. Pop. Not Bot Horti Agrobo. **2011**, 39(2), 124-129
 [2] Cuevas, I. Viera, M. H. Torre, E. Kremer, S.B. Etcheverry, E. J. Barin. Acta Farnz. Borlaerense. **1998**, 17(3), 213-218.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ БИОМЕТАЛЛОВ С МЕТИОНИНСОДЕРЖАЩИМИ ЦИТРАТАМИ

И.А. Бешкенадзе, Н.Б. Жоржолиани, М.А. Гогаладзе

*Тбилисский Государственный Университет Ив. Джавахишвили, Институт физической
и органической химии им. П.Г.Меликишвили, Тбилиси, Грузия
e-mail: nanizhorzholi@gmail.com*

В последнее время все актуальнее становится изучение разнолигандных координационных соединений как в биологическом, так и в практическом аспекте. Одновременное введение двух лигандов в организм в виде комплексных соединений, вероятно более активно обеспечивает жизнеспособность и нормальное развитие живых организмов.

Настоящая работа посвящена исследованию получения комплексов с метионином и лимонной кислотой одновременно как в твердой фазе, так и в водных растворах.

Синтезированы новые соединения общей формулы: $ML_1L_2 \cdot nH_2O$, $n=1 \div 4$, где $M=Cu, Co, Zn, Fe, Mg, Mn$, L_1 -метионин, L_2 -лимонная кислота. Комплексы растворимы в воде, малорастворимы в этиловом спирте и диметилформамиде, температуры плавления – в пределах $106-340^\circ C$.

Нами были изучены способность комплексообразования двухвалентных металлов с метионином и лимонной кислотой методом рН-потенциометрического титрования в водных растворах и ИК спектры поглощения полученных соединений.

Определены константы устойчивости ($\lg\beta$) разнолигандных комплексов, величины которых находятся в пределах 5.27-6.23. Логарифмы величин констант устойчивости близки друг другу, что дает возможность отметить, что у соединений типа $ML_1L_2 \cdot nH_2O$ одинаковое строение [1], разница между ними, очевидно, вызвана природой металлов. Величины констант диспропорционности ($\lg K_d=0.558 \div 0.801$) разнолигандных комплексов, значение которых выше нуля, доказывают возможность совместимости двух разноклассных лигандов (аминокислота и оксикислота) во внутренней сфере комплекса, а также полидентантность обоих лигандов.

С целью установления характера и природы связей металл-метионин, металл-цитрат ион изучены их ИК спектры поглощения ($400-4000\text{см}^{-1}$). Изучение показывает, что в координационных соединениях биометаллов с метионинсодержащими цитратами оба лиганда внутрисферные. В частности, лимонная кислота, за счет связей оксигрупп с металлами, выступает в роли четырехдентатного лиганда [2], а затем к образовавшемуся цитрату по донорно-акцепторному механизму, с помощью атома азота аминогруппы и атома кислорода карбоксильной группы, координируется метионин.

Литература

- [1] Г.В. Цинцадзе, И.А. Бешкенадзе, Н.Б. Жоржолиани, М.А. Гогаладзе. Ж.Зашита металлов, Москва, **2008**, 44 (3), 293-294.
[2] Г.В. Цинцадзе, И.А. Бешкенадзе, Н.Д. Местиашвили, Н.Б. Жоржолиани, М.А. Гогаладзе и др. *Известия АН Грузии, сер.хим.* **2006**, 32 (3-4), 247-252.

2D-ПОЛИМЕРНЫЙ О,О'-ДИ-ИЗО-БУТИЛДИТИОФОСФАТ ТАЛЛИЯ(I): ПОЛУЧЕНИЕ, MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) И СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ

О.А. Бредюк, А.В. Иванов

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

e-mail: oxabreduk@rambler.ru

Диалкилдитиофосфатные комплексы таллия(I) до настоящего времени остаются относительно малоизученными соединениями: структурные данные имеются лишь для трех комплексов общего состава $[\text{Tl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}]_n$ ($n = 1$, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$, $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$) [1–3]. Для двух последних комплексов в кристаллическом состоянии характерны 1D-полимерные структуры цепочечного типа с различным характером построения цепей: в первом случае основным структурным фрагментом является мономер $[\text{Tl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_2\}]$ [2]; во втором полимерные цепи построены при участии двух нецентросимметричных изомерных биядерных молекул $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2]$ [3].

В продолжение этих исследований в настоящей работе получен первый среди О,О'-диалкилдитиофосфатных комплексов таллия(I) представитель – кристаллический $[\text{Tl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}]_n$ со структурой 2D-полимерной сетки. Препаративно выделенное соединение детально охарактеризовано по данным MAS ЯМР ^{13}C , ^{31}P спектроскопии, включая расчет из полных MAS ЯМР спектров параметров анизотропии тензора хим.сдвига ^{31}P : анизотропии хим.сдвига, $\delta_{\text{aniso}} = \delta_{zz} - \delta_{\text{iso}}$ (-77.9 ± 0.8 м.д.) и параметра асимметрии, $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{\text{iso}})$ (0.51 ± 0.03). Отрицательное значение δ_{aniso} , в совокупности с проявляющимися в MAS ЯМР ^{31}P спектрах спин-спиновыми взаимодействиями $^{31}\text{P}-^{203,205}\text{Tl}$, является прямым указанием на мостиковую структурную функцию ди-изо-бутилдитиофосфатного лиганда и полимерное строение комплекса.

Кристаллическая структура нового дитиофосфата таллия(I) разрешена методом РСА. В рассматриваемой структуре (рис. 1) каждый атом таллия наиболее прочно связывает один из лигандов – с S,S'-бидентатной координацией, в результате чего формируется четырехчленный металлоцикл $[\text{TlS}_2\text{P}]$. Однако, поскольку для таллия(I) характерны высокие КЧ, координационное насыщение металла достигается за счет дополнительной координации еще трех атомов серы трех соседних молекул $[\text{Tl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}]$ и короткого контакта с кислородом, результатом чего является построение 2D-полимерной сетки.

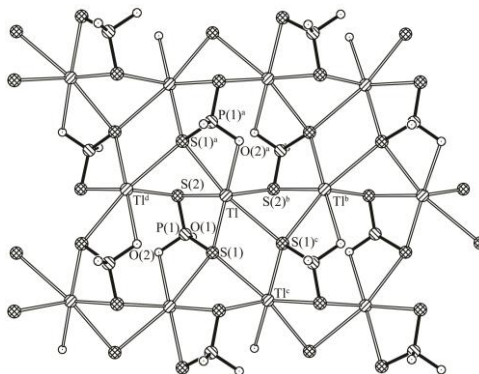


Рис. 1. 2D-полимерная сетка ди-изо-бутилдитиофосфатного комплекса таллия(I).

Литература

- [1] X.Z. Liu, H. Xue, J. Zhao, S. Zang, Y.L. Song. *Rare Metals*. **1998**, 17 (3), 232-237.
 [2] Т.А. Родина, А.В. Иванов, В.А. Конфедератов, В.И. Митрофанова, А.В. Герасименко, О.Н. Анцуткин. *Журн. неорган. химии*. **2009**, 54 (11), 1858-1867.
 [3] А.В. Иванов, В.А. Конфедератов, А.В. Герасименко, А.-К. Ларссон. *Коорд. химия*. **2009**, 35 (11), 867-873.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСОНАТЫ НИКЕЛЯ(II) С ОДНООСНОВНЫМИ АМИНОКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Н.С. Булдакова¹, В.И. Корнев¹

¹ФГБОУВПО «Удмуртский государственный университет», Ижевск, Россия
e-mail: nsbuldakova@mail.ru

Методом абсорбционной спектроскопии исследованы протолитические и координационные равновесия в тройных системах, содержащих соль никеля(II), этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА, Edta^{4-}), а также одноосновные аминокислоты: 2-аминопропановую (аланин, HAla), 3-гидрокси-2-аминопропановую (серин, HSer) и 2-амино-3(2-амидозолил)пропановую (гистидин, HHis).

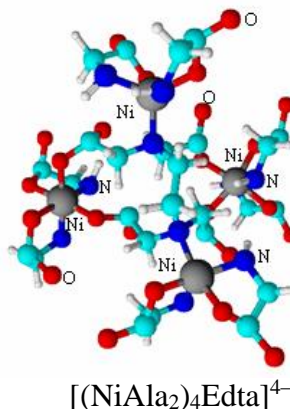
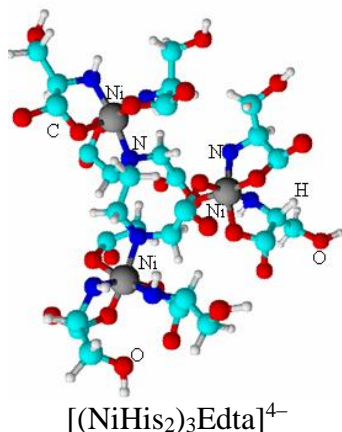
За основу исследования комплексообразования в тройных системах было принято изменение формы спектров поглощения и величины оптической плотности раствора соли никеля(II) в присутствии ЭДТА и моноаминного комплексона. Произведенные расчеты показали, что в каждой из изученных систем необходимо учитывать образование гетеролигандных комплексов [1].

Состав комплексонатов, образующихся в тройных системах Ni(II)-HAm-ЭДТА , а также характер протолитических равновесий зависят не только от кислотности среды, но и от концентрационных соотношений компонентов системы.

Рассчитаны константы устойчивости моно- и полиядерных гетеролигандных комплексонатов никеля(II) с аминокислотами:

Серин		Аланин		Гистидин	
Комплекс	$lg\beta$	Комплекс	$lg\beta$	Комплекс	$lg\beta$
$[\text{NiSerEdta}]^{3-}$	$21,86 \pm 0,04$	$[\text{NiAlaEdta}]^{3-}$	$21,58 \pm 0,03$	$[\text{NiHisEdta}]^{3-}$	$24,45 \pm 0,12$
$[(\text{NiSer})_2\text{Edta}]^{2-}$	$35,49 \pm 0,10$	$[(\text{NiAla})_2\text{Edta}]^{2-}$	$35,70 \pm 0,06$	$[(\text{NiHis})_2\text{Edta}]^{4-}$	$44,89 \pm 0,05$
$[(\text{NiSer})_2\text{Edta}]^{4-}$	$40,85 \pm 0,08$	$[(\text{NiAla})_2\text{Edta}]^{4-}$	$48,48 \pm 0,08$	$[(\text{NiHis}(\text{OH})_2)_2\text{Edta}]^{6-}$	$50,21 \pm 0,05$
$[(\text{NiOHSer})_2\text{Edta}]^{4-}$	$43,69 \pm 0,13$	$[(\text{NiAla})_3\text{Edta}]^{4-}$	$64,98 \pm 0,04$	$[(\text{NiHis})_3\text{Edta}]^{4-}$	$61,25 \pm 0,11$
$[(\text{NiSer})_3\text{Edta}]^{4-}$	$55,02 \pm 0,09$	$[(\text{NiAla})_4\text{Edta}]^{4-}$	$77,60 \pm 0,10$	$[(\text{NiHis}(\text{OH})_2)_3\text{Edta}]^{7-}$	$71,01 \pm 0,12$
$[(\text{NiOHSer})_3\text{Edta}]^{4-}$	$58,68 \pm 0,11$				

Вероятные модели этих комплексов, выполненные в соответствии с 3D-оптимизацией, имеют следующий вид:



Литература

[1] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca. *Talanta*. **1996**, 43, 1739-1753.

ЭКОЛОГИЧЕСКИ КОМФОРТНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ БЕССВИНЦОВЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

И.А. Вербенко, И.А. Резниченко, А.Г. Абубакаров, И.Н. Андриюшина

*НИИ Физики Южного Федерального Университета, Ростов-на-Дону, Россия.
e-mail: iaverbenko@sfnedu.ru*

Основой большинства широко используемых современной промышленностью сегнетопъезокерамических материалов (СПКМ) являются твёрдые растворы (ТР) свинецсодержащих сложных оксидов, наиболее распространённая технология которых включает твердофазный синтез и спекание при высоких температурах. Вследствие значительной токсичности соединений свинца в последние годы идёт интенсивный поиск альтернативных материалов. Предпосылками для подобных усилий послужило формирование новой законодательной базы, направленной на защиту экологии природы и человека [Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment]. В НИИ физики ЮФУ уже более 30 лет ведётся работа по поиску, исследованию и внедрению в производство экологически безопасных СПКМ на основе ниобатов щелочных металлов. Однако, разработанные материалы занимают крайне узкий сегмент в спектре применений СПКМ, ориентированный, главным образом, на применение в оборонной промышленности. На современном этапе требуется глобальный переход к использованию несвинецсодержащих материалов, а, следовательно, необходимы снижение себестоимости существующих и разработка новых СПКМ.

В рамках выполнения поставленной задачи нами была разработана методика, позволяющая получить по обычной керамической технологии ряд бессвинцовых СПКМ, которые ранее удавалось спечь только с использованием горячего прессования (ГП) или экзотических, применимых только в лабораторных условиях методов: топохимического текстурирования и синтеза в плазменном разряде. Ряд попыток получить аналогичную бессвинцовую керамику предприняты китайскими авторами, в этих случаях использовались сложная схема модифицирования и различные методы дополнительной активации реагентов. В ходе работы удалось изготовить и изучить свойства следующих керамик. Материалы на основе многокомпонентной системы $[(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{1-x}\text{Li}_x](\text{Nb}_{1-y-z}\text{Ta}_y\text{Sb}_z)\text{O}_3$, для которых получены следующие значения электрофизических параметров: $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 330$; $K_p = 0,34$; $|d_{31}| = 58,3$ пКл/н; $Q_m = 100$; $V_1^E = 4,5$ км/с. Высокоэффективные материалы ПКР-35 на основе системы $\text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ (с практически нулевым уходом резонансной частоты) и ПКР-61 на основе LiNbO_3 (обладающий рекордной рабочей температурой $\geq 1000^\circ\text{C}$), с параметрами $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 155$, $K_p = 0,19$, $|d_{31}| = 11$ пКл/н, $V_1^E = 5,5$ км/с и $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 48$, $K_p = 0,068$, $|d_{31}| = 3$ пКл/н, $K_t = 0,31$, соответственно, для которых разработана серийная технология их производства без использования ГП. Полученные в работе материалы могут использоваться в высокочастотных акустоэлектрических преобразователях, ультразвуковых дефектоскопах и толщиномерах для неразрушающего контроля нагретых тел, расходомерах и датчиках контроля процессов, происходящих в различных промышленных энергетических установках.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твёрдых тел» НИИ физики ЮФУ.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ В БОРАТНЫХ СИСТЕМАХ **$\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$)**Ш.А. Гамидова, Э.С. Кули-заде, Ф.А. Новрузова

*Институт Химических Проблем им. акад. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан
e-mail: chem@science.az*

Настоящая работа посвящена целенаправленному получению неорганических веществ с заранее заданными свойствами, в частности: новых соединений, выбору растворов-расплава для осуществления получения монокристаллов в температурном режиме значительно более низком, чем плавление самих соединений или оксидов, а также особенностям стеклообразования в боратных системах лития, висмута и редкоземельных элементов ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) [1,2]. При термическом исследовании квазитройных боратных систем выявлено, что включение ортобората лантаноида в систему с боратом лития и висмута повышает температуру стеклования и кристаллизации стекол [3].

В системах диборат лития - ортоборатов лантаноидов при формировании стекла происходит перегруппировка в структуре дибората, о чем свидетельствует исчезновение линии 4,07 Å по РФА закристаллизованного стекла и появление новой линии 3,14 Å. Это следствие влияния крупного катиона лантаноида и его вхождение в каналы борокислородных цепочек [4]. При ИК – спектральном исследовании стекол в областях стеклообразования боратных систем были выявлены полосы 1240 cm^{-1} и 1340 cm^{-1} , свидетельствующие о наличии групп BO_3 и BO , как отдельных, так и конечных звеньев боратных цепочек. Причем, эти полосы наиболее отчетливо выявляются в гетерогенных областях, где имеет место образование эвтектики с наиболее рыхлой структурой.

При полной кристаллизации стекол эти полосы практически исчезают. Результаты термических исследований стекол свидетельствуют о том, что двустадийная кристаллизация обусловлена стадийностью образования от неустойчивой структуры к более устойчивой. Включение ортоборатов лантаноидов в состав стекла также повышает температуру деформации и кристаллизации.

Научный интерес к боратым стеклам основан на двух особенностях:

1. Возможность нахождения атомов бора в стеклах в трех и четырех координированных состояниях по кислороду
2. Заметное различие между свойствами стеклообразных B_2O_3 и SiO_2 .

Это позволяет изменить технологический режим приготовления стекла, придавая ему необходимые свойства.

Литература

- [1] Ш.С. Гусейнова, Э.С. Кули-заде. Стеклообразование в системах $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ (Y_2O_3). *Рукопись дсп ВИНТИ № 3758 – В – 89*. с.13
- [2] Ш.А. Гамидова, Э.С. Кули-заде. Стеклообразование в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$. Тезисы докладов научной конференции, посвященной 95 летнему юбилею М.Ф. Нагиева Баку. **2003**, 125.
- [3] Ш.А. Гамидова. Стеклообразование в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$. *Аз. хим. журн.* **2008**, 1, 193-194.
- [4] Ш.А. Гамидова. Свойства стеклообразования в тройных боратных системах Li и PЗЭ (Nd, Eu). *Аз. хим. журн.* **2005**, 1, 147-149.

СИНТЕЗ ФТОРОФОСФАТОГАФНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

М.М. Годнева

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского
научного центра РАН, Апатиты, Россия
e-mail: motov@chemy.kolasc.net.ru*

Ранее при комнатной температуре при изучении систем $\text{MeO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{MF}(\text{HF}) - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{MF}(\text{HF}) - \text{H}_2\text{O}$ (Me – Zr, Hf; M- Na, K, Rb, Cs) нами были выделены фторометаллаты, фторосульфатометаллаты и фторофосфатоцирконаты щелочных металлов, что позволило предположить возможность образования фторофосфатогафнатов (ФФГМ). С этой целью было изучено фазообразование в системах $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{MF}(\text{HF}) - \text{H}_2\text{O}$ (M- K, Rb, Cs) по разрезам с мольными отношениями (м.о.) $\text{PO}_4/\text{Hf} = 0.5, 1.5$ и 2.0 . в широком диапазоне м.о. $\text{F}/\text{Hf} = 1-6$. При этом из растворов осаждены кристаллические (к) и рентгеноаморфные (ам) соединения

с калием (к) $\text{K}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, $\text{KHf}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

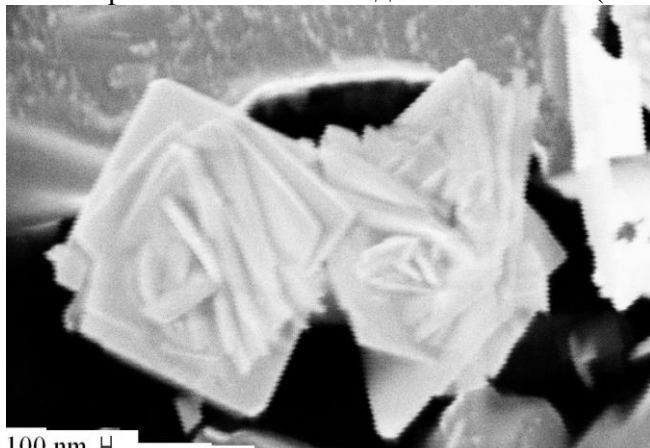
с рубидием (к) $\text{RbHf}_2\text{F}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, тройная соль $\text{HfF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$, $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ и (ам) фторидфосфат $\text{Hf}_3\text{O}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, состав которого условен;

с цезием (к) $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsHf}_2\text{F}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и (ам) $\text{Cs}_2\text{Hf}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, фторофосфатонитратогафнат цезия $\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Hf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Состав аморфных фаз требует уточнения.

По сравнению циркониевыми соединениями кристаллические ФФГМ имеют тот же состав, но не был получен индивидуально $\text{KZr}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Аморфных фаз с гафнием образуется меньше, чем с цирконием.

Все ФФГМ, выделенные впервые, изучены с использованием кристаллооптического, элементного анализа, РФА, ТА, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии.

В процессе нагревания $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ методами ТГ и РФА обнаружено новое кристаллическое соединение $\text{CsHf}_2\text{F}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ (рис.)



100 nm H

Рис. СЭМ-изображение $\text{CsHf}_2\text{F}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$
(Получено А.Т. Беляевским)

Прокаливание до 1000°C приводит к образованию $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$, которое обладает ультрамалым тепловым расширением, наименьшим среди известных керамик [1].

После обезвоживания других ФФГМ соединения становятся рентгеноаморфными, а конечные продукты прокаливания содержат HfO_2 и фосфатогафнат(ы).

Литература

[1] С.Г. Самойлов, А.И. Крюкова, Г.Н. Казанцев, Г.Ю. Артемьева. *Неорган. материалы*. **1992**, 28 (10-11), 2197-2207.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНОСТИ ОКСИДОВ МАРГАНЦА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ ПЕРМАНГАНАТА

Е.Б. Годунов¹, И.Г. Горичев^{1,2}, Г.Д. Казакова²

¹Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), Москва,
Россия

²Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия
e-mail: gen225@rambler.ru

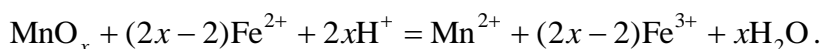
Предложен химический метод определения нестехиометрического состава оксидов марганца, состоящий в следующих этапах.

1. Определение содержания атомов кислорода в оксиде.

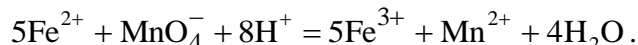
Навеску оксида марганца массой 300 мг растворяли в растворе серной кислоты концентрацией 1 моль·л⁻¹, содержащем 0.01 моль сульфата железа (II) и перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения оксида марганца. Полученный раствор титровали 0.01 моль·л⁻¹ раствором KMnO₄ потенциометрическим методом до получения эквивалентного объема KMnO₄ (V₁, мл).

Рассчитывали объем KMnO₄, пошедший для определения концентрации атомов кислорода по формуле: $V_{\text{ox}} = V_0 - V_1$, где V₀ — объем KMnO₄ пошедший на титрование исходного количества FeSO₄, мл; V₁ — объем KMnO₄ пошедший на титрование ионов Fe(II) оставшихся после восстановления ионов Fe(II), мл.

Процесс восстановления можно выразить уравнением реакции:

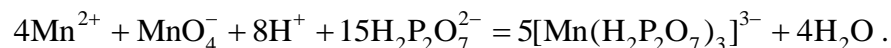


Определение общего содержания исходного железа (V₀, мл) рассчитывали по уравнению реакции:



2. Определение концентрации атомов марганца в оксиде.

В раствор после первого титрования добавляли пирофосфат натрия (Na₂H₂P₄O₇) и продолжали титровать 0.01 моль·л⁻¹ раствором KMnO₄ (V₂, мл). При титровании протекала реакция, которую можно выразить уравнением реакции:



Общую концентрацию атомов марганца в оксиде рассчитывали по формуле:

$$V_{\text{Mn}} = V_2 - \frac{1}{4}V_1.$$

Отношение объемов V_{ox}/V_{Mn} можно найти по уравнению реакции:

$$\frac{V_{\text{ox}}}{V_{\text{Mn}}} = \frac{4(2x - 2)}{5}.$$

Нестехиометрический состав оксида (x = O/Mn) рассчитывали с учетом объемов KMnO₄, пошедшего на титрование оксида по формуле:

$$x = 1 + \frac{5}{8} \cdot \frac{V_{\text{ox}}}{V_{\text{Mn}}}.$$

Так, оксид марганца MnO_{1.980} при выдерживании в растворе при pH 3.54, C(Mn²⁺) = 0.005 моль·л⁻¹ и 298 К, переходит в оксид состава MnO_{1.865}. Преимущество предлагаемого метода состоит в использовании одной навески оксида.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 14-03-00265_a и 14-03-31347_мол_a.

ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ КИНЕТИКИ ДЛЯ АНАЛИЗА КРИВЫХ РАСТВОРЕНИЯ КРАСНОГО ШЛАМА

Е.Г. Гололобова¹, Горичев И.Г.¹, Курилкин В.В.²

¹Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

²Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

e-mail: ggg777.79@mail.ru

Проведены исследования по влиянию различных параметров электролита (рН, Т, концентрации) на кинетику растворения оксидов и гидроксидов алюминия, а так же красного шлама в различных кислотах. Концентрацию ионов определяли фотометрическим методом: алюминия с ализарином S, железа (III) – орто-фенатролином.

Экспериментально установлено, что для гидроксидов и оксидов алюминия наибольшая скорость растворения наблюдается в серной кислоте при концентрации 9 моль/л Т = 80 °С.

Выявлена особенность математического описания кривых растворения оксидных фаз заключающаяся в учете, как кинетической скорости растворения (W , мин⁻¹), так и скорости диффузионного отвода продуктов (W_D).

В этом случае доля растворенного оксида (α) от времени (t) описывается уравнением вида:

$$\left[\left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right)^2 \cdot \left(1 + 2 \cdot \sqrt[3]{1 - \alpha}\right) + \frac{W}{W_D} \cdot \left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right) \right] \left(1 + \frac{W}{W_D}\right)^{-1} = t / \tau_{0.5}$$

где $\tau_{0.5}$ - время растворения 50% фазы.

Найденное уравнение позволило определить энергию активации процесса, которая составляет 60 - 75 кДж/моль в зависимости от природы оксидной фазы, найти порядки скорости растворения по ионам водорода, и анионам.

Особое место заняли экспериментальные исследования кинетики растворения «красного шлама» в растворах хлороводородной кислоты.

Установлено, что при растворении «красного шлама» происходит избирательное растворение. В раствор с большей скоростью переходят ионы железа(III), чем ионы алюминия. Установлено, что энергия активации процесса равна 40-50 кДж/моль.

Кинетический процесс растворения красного шлама определяется переходом ионов алюминия в раствор.

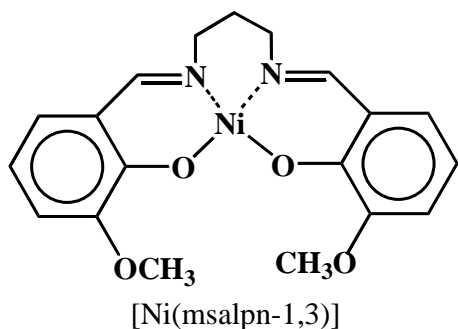
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОГО ПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА Ni(II) С АРОМАТИЧЕСКИМ АЗОМЕТИНОМ

А.М. Голяков¹, Л.П. Ардашева², А.Н. Борисов¹

¹Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский государственный технологический
университет растительных полимеров, Санкт-Петербург
e-mail: himic617@rambler.ru

В проводящих полимерах наряду с традиционной устойчивостью полимерных систем сочетается уникальный набор свойств – электропроводность, способность к селективному катализу, фоточувствительность, электрохромные и сенсорные свойства. С этой точки зрения интерес представляет изучение свойств электропроводных полимеров на основе ароматических азометинов и их комплексов с *d*-элементами. В работе приведены результаты изучения электрохимических свойств нового проводящего полимера на основе комплекса Ni(II) с ароматическим азометином N₂O₂-типа – N,N'-бис(3-метоксисалицилиден)-1,3-пропилендиамином – [Ni(msalpn-1,3)].



При электрохимическом окислении исходного мономера в ацетонитриле на Pt-электроде образуется проводящая полимерная пленка поли-[Ni(msalpn-1,3)]. Полимеризацию комплекса проводили в потенциодинамических (0.0 ÷ +1.2 В) и потенциостатических ($E = +0.8$ В) условиях. Формирование полимерной структуры происходит по катион-радикальному механизму за счёт образования ковалентных С–С связей между арильными фрагментами. Исходное соединение, а также его

полимерные формы исследованы методами циклической вольтамперометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ИК-спектроскопии и электронной спектроскопии поглощения. Методом РФЭС установлена неизменность зарядового состояния никеля в процессе окисления/восстановления поли-[Ni(msalpn-1,3)] – энергия связи линии Ni2p_{3/2} для редокс форм полимера и мономерного комплекса находится в пределах 855.1–855.3 эВ.

Скорость переноса заряда в поли-[Ni(msalpn-1,3)] определяется скоростью диффузии ионов фонового электролита. Например, установлено, что увеличение размеров анионов фонового электролита приводит к уменьшению скорости переноса заряда в полимере. Энергия активации переноса заряда в полимерной фазе составляет 23–25 кДж·моль⁻¹. На основе анализа зависимости параметров вольтамперограмм от скорости развертки потенциала была определена величина коэффициента диффузии заряда в поли-[Ni(msalpn-1,3)], которая составила от 1.2·10⁻⁹ до 1.6·10⁻⁹ см²·с⁻¹ в зависимости от условий получения полимера. Для редокс форм поли-[Ni(msalpn-1,3)] зарегистрированы спектры поглощения, в которых наблюдается широкая полоса в спектральном диапазоне 600–900 нм для окисленной формы полимера. Ее появление обусловлено наличием локализованных поляронных состояний. При восстановлении полимера наблюдается неполное элиминирование полосы поглощения в красной области спектра, отражающее частичное сохранение окисленных фрагментов в полимерной фазе. Максимум поглощения для указанной полосы достигается при потенциале окисления полимера +0.8 В.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ ПРЯМЫМ РАСТВОРЕНИЕМ МЕТАЛЛА В СИСТЕМЕ БРОМБЕНЗОЛ – ДИПОЛЯРНЫЙ АПРОТОННЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

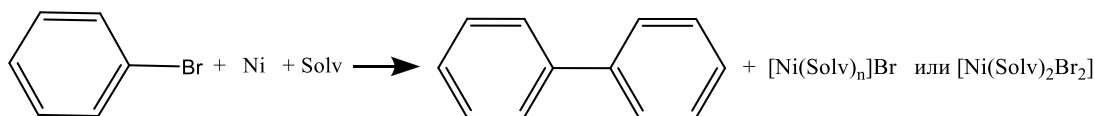
Е.А. Гончарова, А.М. Егоров

Тульский государственный университет, Тула, Россия

helena0893@rambler.ru

Комплексные соединения никеля с органическими лигандами широко применяются в промышленности в качестве катализаторов различных химических процессов и стабилизаторов термоокислительной деструкции полиамида-6(блочного). Их синтез как правило осуществляется в несколько стадий с применением различных агрессивных и токсичных сред, таких как, хлор, бром, тетрахлоридуглерода, фосген, тионилхлорид. Поэтому актуальной является работа по получению комплексных соединений никеля с органическими лигандами прямым растворением металла в органических средах. Одними из перспективных таких сред является система бромбензол – диполярный апротонный растворитель, позволяющая наряду с комплексными соединениями никеля получать дифенил, который является известным теплоносителем и широко применяется в качестве полупродуктов в синтезах жидких кристаллов.

В настоящей работе мы осуществили синтез комплексных соединений никеля прямым растворением металла в системах бромбензол – диполярный апротонный растворитель. В качестве растворителей (Solv) применяли гексаметилфосфортриамид (ГМФТА), N,N-диметилацетамид (ДМАА), N,N-диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО).



При применении порошков никеля ГОСТ 9722-79 марки ПНЭ-1(фракция 0,050 мм) чистотой 99,84% исследуемая реакция протекает 1-6 часа в зависимости от применяемого растворителя. При применении нано порошков никеля фирмы «Передовые порошковые технологии» РФ время реакции уменьшалось до 0,5-4 часа. Изучено влияние примесей воды в органическом растворителе на строение образующихся комплексных соединений никеля. Так при содержании воды до 1% в ДМФА образуется $[\text{NiBr}_2(\text{ДМФА})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При содержании воды более 1% образуется смесь комплексных соединений никеля с различным содержанием ДМФА и воды. Поэтому для получения чистых безводных комплексов никеля мы рекомендуем применять полностью безводные реагенты и растворители.

Окислительное растворение никеля в системе бромбензол – диполярный апротонный растворитель позволяет получать и комплексные соединения никеля с другими лигандами. При добавлении в реакционные смеси других лигандов с высоким донорным числом образуются комплексные соединения никеля с этими лигандами. Так при растворении никеля в системе бромбензол- ДМФА- трифенилфосфиноксид (ТФФО) образуется комплексное соединение никеля следующего строения: $[\text{Ni}(\text{ТФФО})_2\text{Br}_2]$. Лиганды имеющие невысокие значения донорного числа образуют только смеси комплексных соединений. Таким образом, в работе предложен метод получения комплексных соединений никеля с различными лигандами прямым растворением металла в системе бромбензол - диполярный апротонный растворитель.

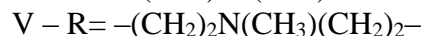
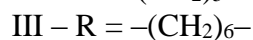
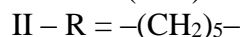
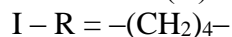
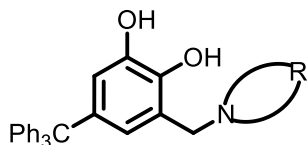
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БИОАКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ 1,2-ДИГИДРОКСИБЕНЗОЛА

Г.И. Горбачевич, Т.В. Ковальчук, Н.В. Логинова, Т.В.Петрашевская,
Н.П. Осипович, Р.А. Желдакова

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, 220030
e-mail: hleb.harbatsevich@gmail.com

Результаты исследования свойств комплексов производных дифенольного ряда с ионами переходных металлов показали их перспективность как потенциальных антимикробных и противовирусных агентов. В связи с этим направленное модифицирование таких лигандов и синтез на их основе биоактивных металлокомплексов представляет значительный интерес для расширения области поиска новых эффективных химиотерапевтических агентов [1].

Впервые синтезированы новые биологически активные соединения, представляющие собой комплексы Zn (II) с производными 1,2-дигидроксибензола: 3-тетрагидро-1Н-1-пирролилметил-5-триметил-1,2-дигидроксибензолом (I), 3-пиперидинометил-5-триметил-1,2-дигидроксибензолом (II), 3-(1-азепанилметил)-5-триметил-1,2-дигидроксибензолом (III), 3-морфолинометил-5-триметил-1,2-дигидроксибензолом (IV), 3-(4-метилпиперазинометил)-5-триметил-1,2-дигидроксибензолом (V).



Согласно данным элементного анализа, мольное отношение Zn(II):лиганд равно 1:2. Результаты термогравиметрического анализа свидетельствуют о том, что в координационной сфере комплексов отсутствуют молекулы растворителя, а комплексы являются термически устойчивыми вплоть до 170°C. Расчет значений молярной электропроводности растворов комплексов в ацетонитриле показал, что все исследуемые соединения являются нейтральными. Анализ спектроскопических данных говорит о том, что координационные узлы комплексов Zn(II) с производными оснований Манниха представляют собой тетраэдрические хромофоры ZnO_2N_2 , образованные фенольными гидроксильными группами бидентатных лигандов и атомом азота гетероцикла.

Проведен первичный фармакологический скрининг с целью определения активности в отношении грибов. Установлено, что соединения I–V являются малоактивными в отношении тестируемых штаммов микроорганизмов. Комплексы Zn(II) проявили наиболее высокую антифунгальную активность ($RI=70-100\%$) в отношении грибов *Aspergillus Niger*, *Botritis Cinerea*, *Fusarium Oxysporum*, *Sclerotinia Sclerotiorum*.

Литература

[1] N.V. Loginova, T.V. Koval'chuk, G.I. Polozov, N.P. Osipovich, A.A. Chernyavskaya, V.L. Sorokin, O.I. Shadyro. Redox-active antimicrobial metal complexes with sterically hindered o-diphenol and o-aminophenol derivatives. In: *Biomaterials: Molecular Structures, Binding Properties*, eds. G. Blanc, D. Moreau. Hauppauge, New York: Nova Science Publisher's. 2010, 59–90.

ПРИМЕНЕНИЕ ЛОГИСТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ ФЕРХЛЮСТА ДЛЯ АНАЛИЗА КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДА МЕДИ(II) В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

И.Г. Горичев¹, О.А. Киреева¹, П.И. Мирзоян¹

Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

e-mail: ggg777.79@mail.ru

Исследована кинетика растворения оксида меди(II) в серной кислоте различной концентрации при T= 40°C. Найдено, что зависимость удельной скорости растворения от при различных концентрациях кислоты описывается логистическим уравнением Ферхюльста вида:

$$\frac{d\alpha}{dt} = W * \alpha^p * (1 - \alpha)^q \quad (1)$$

Для анализа кинетических данных использовали дискретный (разностный) аналог уравнения (1): $\alpha_{n+1} = r * \alpha_n^p (1 - \alpha_n)^q$, при p = 2,5 и q = 1,8.

Установлено, что в зависимости от величины параметра r скорость процесса растворения может изменяться от стабильного до периодического колебания, повторяясь через определенное число шагов, до хаотического режима. Все возможные варианты поведения системы представлены на рис.1. Особый интерес представляет область хаотического поведения системы. Область имеет фрактальную структуру, то есть при увеличении любого из фрагментов этой области, его структура подобна всей области.

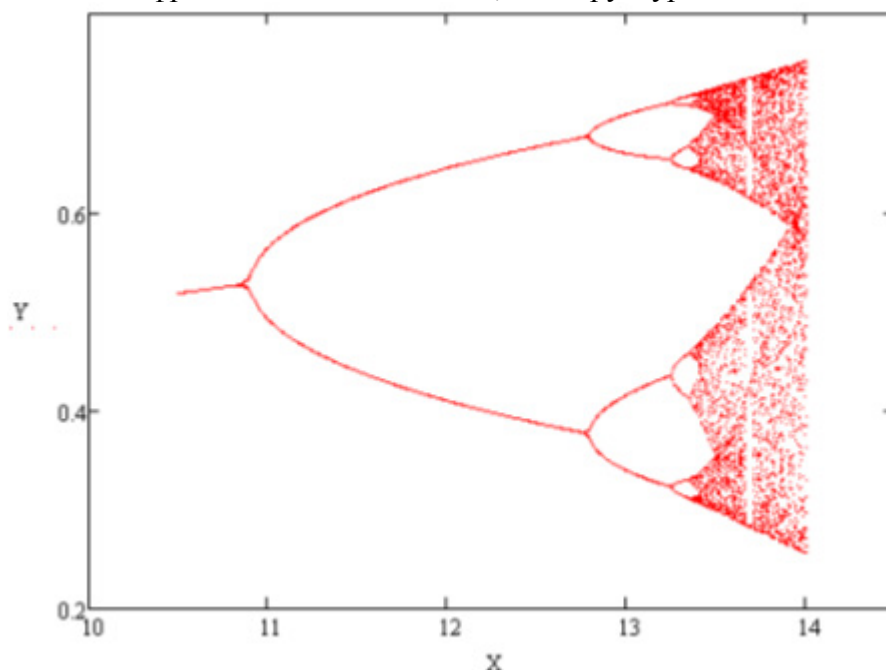


Рис.1 Логистическое отображение зависимости $\alpha_{n+1} \equiv Y$ различных вариантов процесса при растворении от параметра $r \equiv X$.

Анализ поведения системы позволяет выбирать режимы проведения оптимального процесса растворения оксидов меди.

КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ(II) С ЗАМЕЩЁННЫМИ ТРИАЗОЛИЛДИАЗЕНИЛ-БЕНЗОПИРРОЛОИМИДАЗОЛОНАМИ

В.С. Гринёв¹, Д.В. Григорьева², А.Ю. Егорова²

¹Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов, Россия

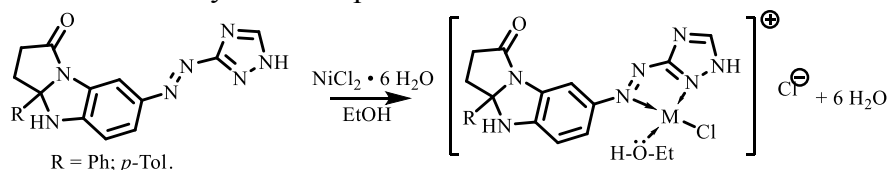
²Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

e-mail: grinev@ibppm.sgu.ru

Изучение комплексообразования арилазоимидазолов, арилазопирридинов, а также некоторых других азолигандов с солями переходных металлов является одним из современных направлений современной химии, в том числе и вследствие вероятной противоопухолевой активности получаемых комплексов.

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

Нами при взаимодействии 3а-замещённых 2,3,3а,4-тетрагидро-1H-бензо[*d*]пирроло[1,2-*a*]имидазол-1-онов с шестиводным хлоридом никеля(II) были получены новые комплексы. Реакции проводились в этаноле при комнатной температуре при соотношении реагентов 1 : 1 (азолиганд – соль металла). С высокими выходами образуются комплексы следующего строения:



Во внутреннюю координационную сферу входят атом никеля, органический лиганд, молекула растворителя и один хлорид-анион. Второй хлорид-анион уравнивает заряд внутренней сферы.

Структуры полученных соединений доказаны данными элементного анализа, ИК и масс-спектрометрии. При комплексообразовании происходит сдвиг полосы поглощения азогруппы в длинноволновую часть спектра на 11-16 см⁻¹. Положение полос поглощения вторичных аминогрупп бензимидазольного и триазольного фрагментов, а также наличие в спектрах азолигандов и комплексов полосы, отвечающей колебаниям карбонильной группы лактамного фрагмента, свидетельствует о том, что данные центры в координации не участвуют. В масс-спектрах комплексов имеются сигналы от фрагментарного иона [Ni(L)(EtOH)]⁺ с *m/z* 450 и перегруппировочного иона [Ni(L)(EtOH)(H₂O)]⁺ с *m/z* 467.

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

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

Литература

[1] В.С. Гринёв, А.Ю. Егорова. Азопроизводные бензопирролоимидазолонов и пирролохиназолинонов в реакциях комплексообразования с переходными металлами. *Тез. докл. Всеросс. научн. конф. (с междунар. участием): «Успехи синтеза и комплексообразования»*, РУДН, Москва, **2011**, 167.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЛЁНОК НАНОРАЗМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ZnO:SiO₂ и SnO₂:SiO₂ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА ЧЕЛОВЕКА

В.В. Данилов¹, И.А. Наговицын^{2,3}, В.В. Курилкин¹, В.А. Мошников⁴, С.С.Налимова⁴,
И.Е. Кононова⁴, Г.К. Чудинова²

¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

²Центр естественно-научных исследований Института Общей Физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

³Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», СПб, Россия
e-mail: vsevoloddanilov@hotmail.com

Наноразмерные материалы на основе оксидов металлов, таких как SnO₂, ZnO, TiO₂, ГТО, широко используются в фотовольтаических исследованиях и разработке преобразователей солнечной энергии, моделировании фотосинтеза, а также для разработки (био)сенсоров и методик регистрации белок-белкового взаимодействия. Одним из важнейших достоинств наноразмерных систем является развитая поверхность, и взаимодействие внешней среды с образцом осуществляется на площади поверхности, которая может на несколько порядков превышать поверхность объемного образца.

Изучены люминесцентные свойства поверхностей, содержащих новые наноразмерные композитные материалы ZnO:SiO₂ и SnO₂:SiO₂ (соотношение компонентов - 4:1) при их взаимодействии с сывороточным альбумином человека (САЧ). Пленки наноразмерных оксидов (ПНО) готовили на стеклянных подложках по методике [1], САЧ носили методом спинкоатинга [2], спектральные исследования проводили на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301pc (Япония). Морфологию образцов исследовали методом АСМ (Ntegra Terma, NT-MDT).

Обнаружена ультрафиолетовая люминесценция ПНО ($\lambda_{ex} = 280$ нм) с максимумами при 365 нм (ZnO:SiO₂) и 363 нм (SnO₂:SiO₂).

При нанесении САЧ на ПНО происходит эффективный флуоресцентный перенос энергии, выражающийся в увеличении интегральной интенсивности ультрафиолетовой люминесценции ПНО в 6-14 раз в зависимости от типа ПНО и концентрации САЧ (10⁻⁶ - 10⁻¹⁰ М). Положение максимумов слабо зависит от концентрации САЧ ($\pm 1-3$ нм) и природы поверхности ПНО; максимумы люминесценции ПНО-САЧ располагаются при 365-368 нм.

Для SnO₂:SiO₂ интегральная интенсивность люминесценции (S - площадь под кривой спектра в диапазоне 340-400 нм) уменьшается не более чем на 11 %, тогда как для ZnO:SiO₂ - возрастает в 1,2 – 2,3 раза при уменьшении концентрации САЧ с 10⁻⁶ до 10⁻¹⁰ М. Монотонная зависимость интенсивности УФЛ от концентрации САЧ на образцах ZnO:SiO₂ позволяет предположить возможность их использования как компонентов чувствительных элементов биосенсорных устройств не только для качественного, но и для количественного детектирования белка. Полученный результат важен для разработки прямого (label-free) метода флуоресцентного анализа.

Литература

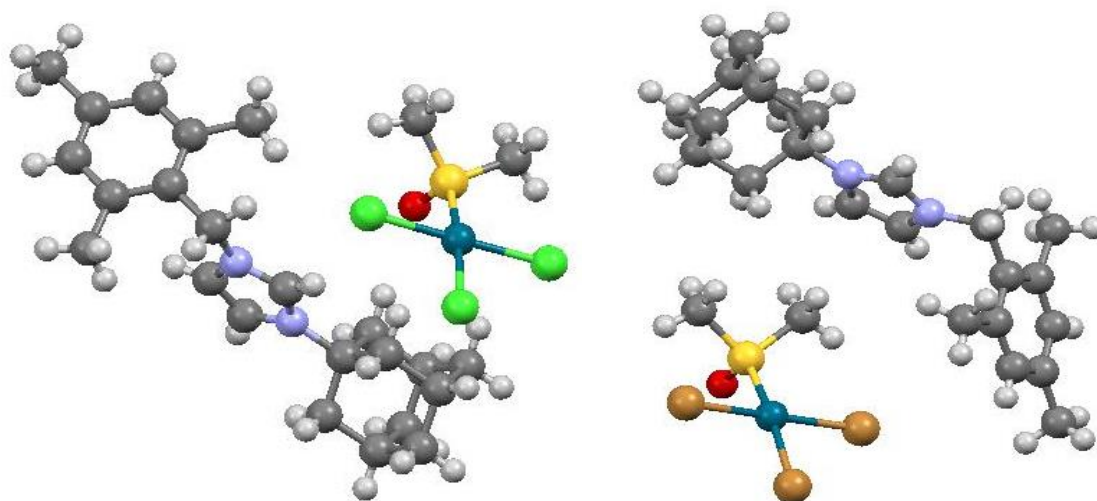
- [1] В. Мошников, Ю. Таиров, Т. Хамова, О. Шилова. *Золь-гель технология микро- и нанокомпозитов: Учебное пособие*. СПб: Лань, 2013, 304 с.
[2] Т.Т. Гаджиев, И.А. Наговицын, Г.К. Чудинова. *Прикладная физика*, **2012**, 6, 29-33.

АНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pd(II) С ДМСО И КАТИОНОМ ИМИДАЗОЛИЯ

М.С. Денисов, В.А. Глушков

ФГБУН Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия
e-mail: m189@mail.ru

Ранее было установлено, что диметилсульфоксид (ДМСО) может включаться в комплексы палладия с N-гетероциклических карбенами (НКС) [1,2]. Однако пример [1] следует рассматривать как совместную кристаллизацию комплексов НКС-Pd(II) с ДМСО. В примере [2] координация палладия(II) осуществляется на кислород ДМСО. Группой Херрманна показано, что возможно получение НКС комплексов палладия(II) нагреванием соли имидазолия с хлоридом палладия(II) в ДМСО [3]. Однако, использование этого метода для 1-адамантил-3-мезитил-1*H*-имидазолия (получен нами впервые) привело к тому, что неожиданно были выделены комплексы палладия(II) строения **1** и **2** с выходами 85% и 48%, соответственно. Методом РСА показано, что катион имидазолия и ДМСО входят в единый комплекс, координация палладия(II) осуществляется на атом серы; а гетероцикл включен в комплекс в форме катиона имидазолия.

Строение комплексов **1** и **2** по данным РСА

Стоит отметить, что ранее группой В.Ю. Кукушкина были получены анионные комплексы палладия(II) с ДМСО и четверичными катионами аммония в качестве противоиона [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-03-00276-а, № 14-03-31168-мол_а).

Литература

- [1] D. Meyer, M. A. Taige, A. Zeller, K. Hohlfield, S. Ahrens, T. Strassner. *Organometallics*, **2009**, 28, 2142–2149.
[2] H. Türkmen, T. Pape, F.E. Hahn, B. Çetinkaya, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 285–294.
[3] W.A. Herrmann, J. Schwarz, M.G. Gardiner, *Organometallics*. **1999**, 18, 4082–4089.
[4] В.Ю. Кукушкин, Р.А. Власова, Ю.Л. Пазухина, *ЖПХ*. **1968**, 41, 2381–2385.

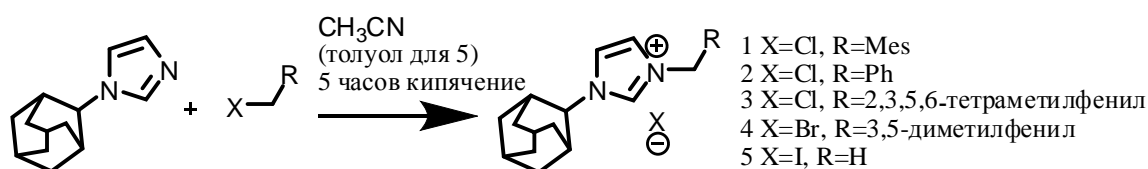
ПОЛУЧЕНИЕ АДАМАНТИЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ ННС-Pd(II) – АНАЛОГОВ PEPPSI

М.С. Денисов, В.А. Глушков

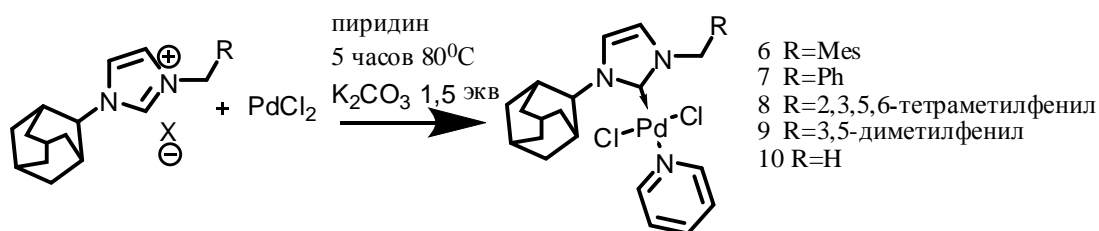
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук (ИТХ УрО РАН), Пермь, Россия
e-mail: m189@mail.ru

Существует множество комплексов - аналогов катализаторов PEPPSI [1-3]. Однако адамантилсодержащие аналоги PEPPSI ранее представлены не были.

Нами получены соли имидазолия **1**, **2**, **3**, **4** и **5** – выходами 73%, 99%, 80%, 80% и 73% соответственно.



Из этих солей мы получили комплексы палладия **6**, **7**, **8**, **9** и **10** с выходами 77%, 39%, 40%, 38% и 63%.



Повышенный выход комплекса **6** по сравнению с **7-10**, вероятно, объясняется тем, что у исходной соли имидазолия **1** до получения комплекса был заменен противоион Cl⁻ на BF₄⁻. Так же получена аналогичная соль имидазолия с R=α-нафтил, однако соответствующего ей палладокомплекса выделить не удалось. Показано, что комплексы **6-10** разрушаются до исходных хлоридов имидазолия при попытке перекристаллизации их из этилацетата.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-03-00276-а, № 14-03-31168-мол_а).

Литература

- [1] C.J. O'Brien, E.A.B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G.A. Ghass, A. Lough, A.C. Hopkinson, M.G. Organ, *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 4743-4748.
- [2] E.A.B. Kantchev, C.J. O'Brien, M.G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768-2813.
- [3] J. Nasielski, N. Hadei, G. Achonduh, E.A.B. Kantchev, C.J. O'Brien, A. Lough, M.C. Organ, *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 10844-10853.

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ(II) ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМ СОРБЕНТОМ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

С.Р. Гаджиева, Н.М. Джафарова, Ф.Н. Бахманова, С.Ш. Мамедова, Ф.М. Чырагов

*Бакинский Государственный Университет
AZ 1148 АЗЕРБАЙДЖАН, БАКУ, УЛ. З.ХАЛИЛОВА 23*

E-MAIL: FIDAN_CHEM@RAMBLER.RU

В данной работе использовали предварительное концентрирование меди(II) на хелатообразующем сорбенте. В работе был применен полимерный хелатообразующий сорбент с фрагментами дитиокарбамида. Исходный ($1 \cdot 10^{-2}$ М) раствор меди(II) готовили растворением точной навески $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч) в дистиллированной воде. Рабочие растворы готовили разбавлением исходного раствора дистиллированной водой. Для создания необходимой кислотности использовали фиксанал HCl (рН 1-2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (рН 3-11). Для того чтобы создать постоянную ионную силу использовали KCl (ч.д.а). рН растворов измеряли с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. Было исследовано влияние кислотности среды, времени, концентрации металлов, ионной силы на сорбцию (табл.1.).

Таблица 1. Основные показатели опытов статической сорбции (d=14 мм)

Me	CE, мг/г	pH _{opt}	μ^* , мол/л	Время, час
Cu	254	6	0,2	3

*- ионная сила приводящая к уменьшению сорбции

Изучено влияние разных минеральных кислот (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) с одинаковыми концентрациями на десорбцию меди(II) из сорбента. Эксперимент показал, что максимальная десорбция меди(II) происходит в перхлоратной кислоте. Разработанная методика применена для определения меди(II) в сточной воде. Правильность методики проверяли методом «введено - найдено».

Определение меди(II) в морской воде. 1000 мл отфильтрованной анализируемой пробы доводят до нужного значения рН добавлением HNO_3 и пропускают через миниколонку при скорости потока 1,5 мл/мин. Сорбированные ионы металлов элюируют 5 мл 2,0 М HClO_4 при оптимальной скорости (1,0 мл/мин). В элюате концентрацию U(VI) определяют атомно-абсорбционным методом. Результаты рассчитывали в предположении 100 %-ного извлечения определяемых ионов (табл. 2). Правильность методики проверяли методом «введено - найдено».

ТАБЛИЦА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА МОРСКОЙ ВОДЫ (P=0,95; N=5).

Введено, мкг/мл	Найдено с добавлением, мкг/мл
-	1,37±0,03
5,00	5,91±0,12
10,00	10,58±0,23

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ В СИСТЕМАХ CuCl/bpa/DMF И
M₂V₁₀H₁₀/[Cu(bpa)₂Cl]/DMF (M = Cu, Ag)**

А.Э. Дзюва, И.Н. Полякова, Л.В. Гоева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов

Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва
e-mail: dziba000@mail.ru

В результате исследования взаимодействия в системе [Cu₂V₁₀H₁₀] / bpa / CH₃CN установлена возможность протекания нескольких параллельных реакций в зависимости от условий (комнатная температура; воздух, -20°C; воздух, 0°C; инертная атмосфера): окисления-восстановления, комплексообразования и замещение терминальных атомов водорода в анионе V₁₀H₁₀²⁻ на молекулу bpa [1]. В свою очередь, на примере системы [Cu₂V₁₀H₁₀] / bipy / solv (solv = CH₃CN, DMF, DMSO) обнаружено, что природа растворителя оказывает существенное влияние на протекающие реакции и, как следствие, на состав и строение продуктов. Синтезированы и охарактеризованы, в том числе методом РСА, комплексы меди(II) и гетеровалентный комплекс меди(I,II) с лигандами L и анионом V₁₀H₁₀²⁻ [2, 3].

При исследовании превращений в системе CuCl / bpa / DMF и замене CH₃CN на DMF было обнаружено, что в системе CuCl / bpa / DMF, аналогично CuCl / bpa / CH₃CN, протекает окислительно-восстановительная реакция, в результате чего в смеси продуктов выделяются комплексы меди(II) различного состава и строения (табл.). Между тем, из систем [M₂V₁₀H₁₀] / [Cu(bpa)₂Cl]Cl / DMF (M = Cu, Ag) в результате окислительно-восстановительной реакции выделены комплексы Cu(II) [Cu₂(bpa)₂(OH)₂(H₂O)Cl₂], [Cu₂(bpa)₂(OH)₂V₁₀H₁₀] и [Cu^{II}₄(bpa)₄(OH)₄(DMF)₂][Ag₂(V₁₀H₁₀)₂]₂ · 10DMF с клозо-декаборат-аргентатным анионом.

Таким образом в результате исследования впервые и с большим выходом выделены многоядерные комплексы Cu(II):

- тетраядерный [Cu^{II}₃(C₁₀H₈N₃)₄Cl₂] и гетерометаллический тетраядерный комплекс [Cu^{II}₄(bpa)₄(OH)₄(DMF)₂][Ag₂(V₁₀H₁₀)₂]₂ · 10DMF, представляющие несомненный интерес для магнетохимии.

Таблица.

CuCl+2bpa + solv. →	растворитель	смеси продуктов реакции
	CH ₃ CN	[Cu ^{II} (bpa) ₂ Cl]Cl, [Cu ^{II} ₂ (bpa) ₂ (CO ₃) ₂]·H ₂ O,
DMF	[Cu ^{II} ₂ (bpa) ₂ (CO ₃) ₂], [Cu ^{II} (bpa) ₂ Cl]Cl, [Cu ^{II} (bpa) ₂ (OOCH)]Cl, [Cu ^{II} ₃ (C ₁₀ H ₈ N ₃) ₄ Cl ₂], где (C ₁₀ H ₈ N ₃ - депротонированный bpa)	

Работа выполнена при поддержке Совета при Президенте РФ по грантам и финансовой поддержке ведущих научных школ (грант НШ 596.2014.3).

Литература

- [1] В.В. Авдеева, А.Э. Дзюва, И.Н. Полякова и др. *Журнал неорганической химии*. **2013**, 58 (6), 746.
 [2] В.В. Авдеева, А.Э. Дзюва, И.Н. Полякова и др. *ДАН*. **2011**, 437 (4), 488.
 [3] А.Э. Дзюва, В.В. Авдеева, И.Н. Полякова, и др. *ДАН*. **2012**, 442 (1), 57.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ ЛАНТАНИДОВ С ФУРФУРИЛСОДЕРЖАЩИМИ АМИДАМИ 2-ОКСО-4-ГИДРОКСИХИНОЛИН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.В. Егорова, Д.И. Александрова, И.И. Леоненко, Ю.В. Скрипинец,

И.В. Украинец, В.П. Антонович

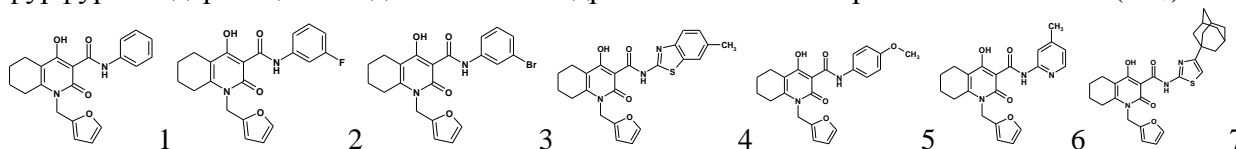
Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины, Одесса, Украина

email: yegorova@interchem.com.ua

Лантаниды (Ln) и их соединения широко используются для получения оптических и функциональных материалов различного назначения. В этом плане актуальна задача поиска новых органических соединений, способных к эффективной сенсбилизации люминесценции центрального иона.

Ранее нами проведен анализ влияния структуры лигандов – производных амидов 2-оксо-4-гидроксихинолин-3-карбоновой кислоты на квантовый выход люминесценции (Φ) и время жизни возбужденного состояния (τ) иона лантанида [1], в результате которого выявлено приоритетное влияние электростатики, электронной поляризуемости и топологии лигандов на изучаемые свойства, сделан прогноз новых перспективных сенсбилизаторов этого класса.

В соответствии с этим нами синтезированы новые реагенты – фурфурилсодержащие амиды 2-оксо-4-гидроксихинолин-3-карбоновой кислоты (L_{1-7}).



Обнаружена сенсбилизированная люминесценция Ln(III) в комплексах с L_{1-7} в водных растворах. Установлены оптимальные условия образования комплексов. По люминесцентным данным методом сдвига равновесий установлено соотношение компонентов Ln(III):L = 1:1 (в недостатке реагента) и 1:3 (при его избытке). Максимальная интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм}}$) в системе Ln(III)-L наблюдается при pH 7.0–9.5. Определены спектрально-люминесцентные характеристики лигандов и их комплексов: молярные коэффициенты поглощения лигандов ($13500\text{--}25400 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), длины волн возбуждения (326–339 нм), Φ (0,18–0,35 для комплексов Tb(III) и 0,11–0,28 - Eu(III)), τ (310–1095 мкс для комплексов Tb(III) и 660–1010 мкс - Eu(III)). Соответствие энергий триплетных уровней лигандов ($20530\text{--}21140 \text{ см}^{-1}$) и первых излучающих уровней Eu(III) (17300 см^{-1}) и Tb(III) (20500 см^{-1}) определяет высокую $I_{\text{люм}}$ изученных комплексов, на которую органические растворители, поверхностно-активные и донорно-активные вещества практически не влияют.

В отличие от известных литературных данных о более высокой (как правило) $I_{\text{люм}}$ комплексов Tb(III) по сравнению с Dy(III) установлено, что в комплексах с L_{1-7} интенсивность излучения Dy(III) сопоставима и даже выше, чем у Tb(III).

Показана возможность применения люминесценции изучаемых комплексов в биоанализе.

Литература

[1] И.И. Леоненко, А.В. Егорова, Л.Н. Огниченко, А.В. Ляховский, Д.И. Александрова, И.В. Украинец, В.Е. Кузьмин, В.П. Антонович. *Методы и объекты хим. анализа*. **2010**, 6 (1), 38–50.

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГЕТАРИЛФОРМАЗАНОВ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА ЦЕЛЛЮЛОЗНОСОДЕРЖАЩИЕ НОСИТЕЛИ, С ИОНАМИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.В. Желновач, А.А. Сторожева, А.М. Прожерина, Т.И. Маслакова,
А.В. Вураско, И.Г. Первова, И.Н. Липунов, Е.И. Близнякова

*Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия
e-mail: biosphera@usfeu.ru*

Целлюлозосодержащие гибридные материалы с закрепленными на их поверхности органическими соединениями – 1-фенил- и 1-(4-сульфо(карбокси)фенил)содержащими гетарилформазами, способными образовывать комплексы с ионами металлов, открывают перспективу создания твердофазных аналитических реагентов для концентрирования, обнаружения и определения ионов тяжелых и переходных металлов.

В докладе систематизированы данные по изучению сорбционно-комплексобразующих свойств твердофазных реагентов на основе бумаги ТУ 13–7308001–721-85, предварительно модифицированной и содержащей водорастворимую полиамидо-(амино)эпихлоргидридную смолу, и бумажных отливок, полученных из технической целлюлозы отходов переработки шелухи риса (ОШР), по отношению к целому ряду ионов двухвалентных металлов (Ni(II), Cu(II), Hg(II), Pb(II) и Pd(II)). Гетерогенизация методом физической адсорбции 1-арилпроизводных формазапов сопровождается изменением окраски поверхности носителя в цвет реагента. Увеличение денатности за счет введения дополнительных акцепторных групп в фенильный фрагмент формазановой цепи приводит к углублению окраски матрицы ($\Delta\lambda = 25-50$ нм) за счет образования дополнительных водородных связей, о чем свидетельствует сдвиг сигналов валентных колебаний гидроксильных групп в низкочастотную область до 3370 см⁻¹.

Извлечение ионов металлов из растворов в результате комплексобразования с иммобилизованными формазановыми группировками сопровождается хромогенной реакцией. Наиболее контрастные переходы окраски наблюдаются для сорбентов на основе бумаги ТУ 13–7308001–721-85 с предварительно иммобилизованными бензтиазолил- и бензоксазолилформазами при взаимодействии с ионами Cu(II) ($\Delta\lambda=140$ нм), Ni(II) ($\Delta\lambda=160$ нм) и Pd(II) ($\Delta\lambda=180$ нм), при чем согласно спектральным исследованиям формирование на твердофазной подложке комплексных соединений (ВКС), очевидно, осуществляется за счет координирующих группировок как привитых органических реагентов, так и матрицы.

Кроме того, при сорбции ионов металлов твердофазными реагентами с повышенной денатностью отмечено не только уменьшение контрастности переходов при комплексобразовании, но и изменение избирательности по отношению к сорбируемым металлам. Так, при использовании отливок ОШР, модифицированных 4-сульфо(карбокси)фенилзамещенными лигандами (в сравнении с фенилпроизводными), снижается селективность и сорбционная емкость почти в два раза и составляет (60.1 – 63.4) Ммоль/г. Однако в случае использования бумаги ТУ 13–7308001–721-85 с привитыми формазами изменение сорбционной емкости не наблюдается.

Таким образом, изучение особенностей взаимодействия аналитических твердофазных реагентов с ионами металлов необходимо как для дальнейшей разработки способов закрепления их на поверхности сорбента с целью упрощения многостадийных процедур и минимизации количества реагентов, так и для поиска новых областей прикладного применения металлокомплексов.

ХЕЛАТЫ НЕКОТОРЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ С НИТРИЛОТРИУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Н.Б. Жоржолиани, И.А. Бешкенадзе, М.А. Гогаладзе

Тбилисский Государственный Университет Ив. Джавахишвили, Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили, Тбилиси, Грузия

e-mail: nanizhorzholi@gmail.com

Комплексоны НТА (нитрилотриуксусная кислота), ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота), ОЭДФ (гидроксиэтилендифосфорная кислота) и др. успешно можно использовать в различных отраслях промышленности. Особенно надо отметить их роль и значение при производстве микроудобрении. Известно, что хелаты микроэлементов лучше усваиваются растениями по сравнению с неорганическими солями (сульфаты, карбонаты и др.) и поэтому, при использовании микроудобрений в виде хелатов – эффективность микроэлементов и соответственно, удобрений значительно возрастает [1,2].

Наше внимание из хелатирующих агентов было обращено на нитрилотриуксусную кислоту и нами синтезированы хелаты микроэлементов Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Cu с НТА. Для синтеза ацетаты растворяли в воде при комнатной температуре, а НТА-в воде при добавлении NH_3 . Растворы ($\text{pH}=5\div 7$) смешивали в молярных соотношениях $\text{MX}_2:\text{L}=1:1$ (1) и $\text{MX}_2:\text{L}=2:3$ (2) и кипятили на водяной бане. При полном выпаривании смесей выделившиеся порошкообразные вещества промывали бензолом или эфиром и сушили на воздухе.

Получены комплексы типа $\text{MHNТА}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n=0\div 6$ и $\text{M}_2(\text{НТА})_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ где $n=1\div 5$; Все соединения устойчивы на воздухе, разлагаются при температуре $200\text{-}300^\circ\text{C}$, хорошо растворимы в воде и сравнительно слабо в органических растворителях.

С целью установления характера связи металл-лиганд, дентатности лигандов, способа координации молекул НТА нами изучены ИК спектры поглощения ($400\text{-}4000\text{см}^{-1}$) полученных комплексных соединений.

Несмотря на то, что структуры вышеуказанных соединений слишком сложны для какой либо их теоретической обработки, исследование ИК спектров оказывается все-таки полезным для различия неионизированных, координационно связанных и свободных групп COO^- . На основе изученных ИК спектров соединений (1) и (2) можно предположить получение моно- и полинитрилотриацетатов металлов образующих пятичленные металлоциклы. В частности, в комплексах (1) НТА насыщает менее половины координационных мест «своего» катиона и в твёрдой фазе формируются полимеры за счёт дополнительных мостиковых координационных связей. У би- и полинитрилотриацетатов координационная сфера металла насыщена донорными атомами «своих» лигандов и сшивки за счёт координационных связей между анионами комплексоната не образуются.

Литература

[1] Микроэлементы в сельском хозяйстве. Под ред. С.Ю.Булыгина. Днепропетровск: Днепркнига, **2003**, 80с.

[2] С.Ю. Булыгин, Л.Ф. Демишев, В.А. Доронин и др. Микроэлементы в сельском хозяйстве. Дніпропетровск, «Сіг», **2007**.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО УРАНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Д.С. Умрейко, Е.В. Вилейшикова, А.И. Комяк, А.П. Зажогин, С.Д. Умрейко

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

e-mail: zajogin_an@mail.ru

Большой интерес в последнее время проявляется к фотохимии комплексных соединений уранила: в системе уранил—органический растворитель уран может выступать катализатором полимеризации органических соединений.

В настоящей работе исследования проводились с помощью спектрофотометра РV 1251С производства СП «Солар ТИИ». Исследованы процессы фотохимического образования комплексов четырехвалентного урана при облучении растворов $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$ в ацетоне (0,45 М) с различным отношением количества ДМФА к ураниловым ионам при светодиодном облучении (430—450 нм) систем (мощность 5 мВт). При облучении в течение несколько часов в спектрах наблюдается появление полос с длинами волн максимумов 550 и 650 нм принадлежащих комплексам четырех валентного урана (рис. 1а). На рис. 1б приведена зависимость изменения оптического поглощения D полосы 650 нм от времени облучения для различных отношений количества добавленного ДМФА к ионам уранила.

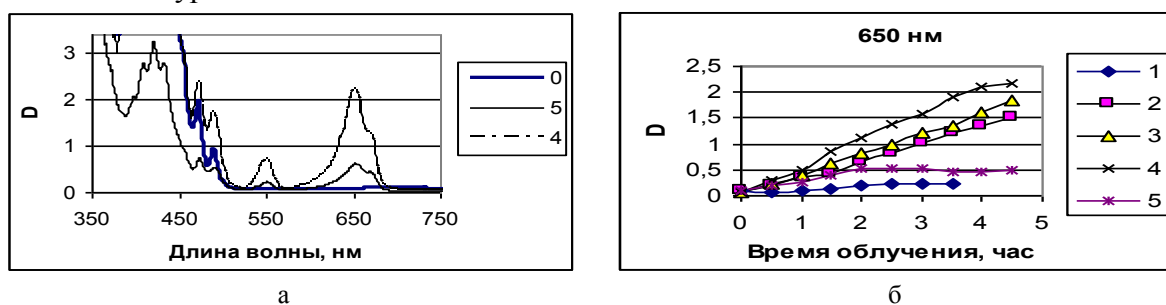


Рисунок 1. а - спектры электронного поглощения облученных систем $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$ в ацетоне (концентрация урана 0,45 М) с различным отношением ДМФА к урану; б – зависимость изменения оптического поглощения D полосы 650 нм от времени облучения.

При облучении растворов $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$ в ацетоне содержащих 2, 3 и 4 молекулы ДМФА по отношению к ионам уранила в течение 4 часов скорость образования комплексов четырехвалентного урана примерно пропорционально времени облучения (рис. 1б). Для раствора содержащего 5 молекул ДМФА по отношению к ионам уранила уже после часового облучения, как это видно из анализа кривой 5 (рис. 1б), интенсивность полосы перестала расти, а в растворе начали образовываться мелкие кристаллы. По мере облучения размеры кристаллов увеличились примерно до двух мм. Аналогичное образование очень мелких кристаллов стало заметно и при дальнейшем (4,5 час) облучении растворов с отношением ДМФА к урану равном 4. На кривой 4 на рис. 1б это отразилось нарушением пропорциональности роста поглощения от времени облучения, наблюдаемой при меньшем времени облучения. При отношении ДМФА к урану равном 1 в растворе преимущественно идет процесс фотохимического преобразования уранила в четырехвалентный уран, а ацетона в окись мезитила, раствор становится темнокоричневым.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФОСФАТОВ К НА ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ Al ПРИ ВЫСЫХАНИИ КАПЕЛЬ БЕЛКА НА БУМАЖНЫХ ФИЛЬТРАХ МЕТОДОМ ЛАЭМС

А.П. Зажогин¹, Н.Х. Чинь¹, У.Т. Фам¹, И.Д. Пашковская², Ж.И. Булойчик¹, Г.Т. Маслова¹

¹Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

²РНПЦ неврологии и нейрохирургии, г. Минск, Беларусь

e-mail: zajogin_an@mail.ru

В настоящей работе исследуется влияние фосфатов калия на пространственное распределение катионов Ca, Mg и Al при высыхании капли водного раствора яичного альбумина на поверхности пористого тела (бумажный фильтр) методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии (ЛАЭМС).

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Динамику развития процессов абляции и приповерхностного образования плазмы исследовали методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на поверхность высушенных анализируемых образцов.

Образцы готовили по двум вариантам. Первый вариант: каплю водного раствора фосфата калия ($K_3PO_4 - K_3$; $K_2HPO_4 - K_2H$; $KH_2PO_4 - KH_2$) объемом 10 мкл наносили микропипеткой на поверхность беззольного бумажного фильтра (черная лента) диаметром 20 мм и высушивали при температуре 40 °С в течение 5 мин. Затем поверх высушенной соли последовательно наносили по 10 мкл водного раствора хлоридов алюминия, кальция и магния (0,1% по металлу) - (смесь С) и затем 0,5 % альбумина (А). Второй вариант последовательности нанесения: альбумин, фосфат калия, смесь хлоридов. Образцы высушивали при вышеуказанных условиях.

На рис. 1 представлена зависимость интенсивности линии алюминия в спектрах от положения анализируемой точки. Анализ проводили по диаметру высохшей капли примерно через 0,65 мм.

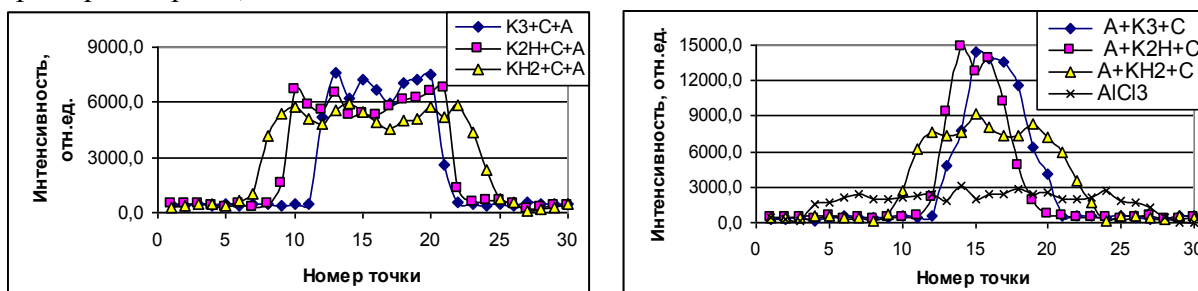


Рис. 1 - Интенсивность атомной линии алюминия Al I (396,153 нм) в спектрах образцов.

Как видно из графиков, без использования осадителей соли распределяются практически по всей площади образца. При введении фосфатов концентрация анализируемых элементов в центральной части заметно начинает увеличиваться, особенно для образца с первоначальным нанесением раствора альбумина. Анализ позволяет сделать вывод, что при высыхании капли происходит взаимодействие анализируемых катионов, движущихся по капиллярам к краям фильтра, с осадителем с образованием фосфатов алюминия (кальция, магния). Первоначально нанесенный альбумин закрывает поры волокон целлюлозы, увеличивая тем самым локальную концентрацию растворимого фосфата и скорость осаждения фосфатов анализируемых элементов. Катионы калия при этом в виде растворов хлоридов диффундируют на периферию капли.

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ(II) ГИДРОКСИ-ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫМИ ТИОФЕНОЛА И АМИНОФЕНОЛАМИ

А.З. Залов

Азербайджанский государственный педагогический университет, Баку, Азербайджан

e-mail: zalov1966@mail.ru

Синтезированы гидроксигалогенопроизводные тиофенолы (ГТФ) - 2-гидрокси-5-хлортиофенол (ХТФ) и 2-гидрокси-5-бромтиофенол (БТФ). При изучении знака заряда однороднолигандных комплексов методом ионообменной хроматографии анионит ЭДЭ-10П полностью поглощает окрашенную часть раствора. При введении в систему аминофенолов (АФ) наблюдается экстракция этих соединений в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК). Из аминофенолов использованы 2,6-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ₁), 2,6-(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ₂), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ₃), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ₄) и 4-хлор-2-(N,N-диметиламинометил)-6-тиофенилметилфенол (АФ₅).

При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,8-98,2% меди в виде РЛК. Изучение зависимости светопоглощения растворов разнолигандных соединений меди(II) от pH показывает, что РЛК образуются при pH 1,3 - 7,0. Медь(II) с ХТФ и АФ образует РЛК, окрашенное в желто-зеленый цвет, а в случае БТФ - в желтый цвет (λ_{\max} = 450-460 нм). Вычислены молярные коэффициенты, константы равновесия и константы экстракции. Для образования и экстракции РЛК Cu(II)-ГТФ-АФ необходимы концентрации: $(1-1,2) \cdot 10^{-3}$ М ГТФ и $(0,8-1,0) \cdot 10^{-3}$ М – АФ. Закон Бера выполняется в пределах 2-16 мкг/мл концентрации меди(II).

РЛК образуются сразу же при сливании растворов и оптическая плотность не изменяется в течение 48 часов. Стехиометрию РЛК определяли методами относительного выхода, сдвига равновесия и прямой линии. Соотношение компонентов в РЛК Cu(II):ГТФ:АФ = 1 : 2 : 2, а в случае АФ₁ и АФ₂ Cu(II):ГТФ:АФ = 1 : 2 : 1. Так как, эти АФ входят в состав комплекса в дважды протонированном виде, так как они имеют в молекуле два атома азота, способных к протонированию при указанной кислотности.

Таблица. Характеристика РЛК меди(II) с ГТФ и аминофенолами.

Соединения меди	Интервал pH максимальной экстракции		λ_{\max} , нм		$\epsilon \cdot 10^{-4}$		$\lg k_{\text{равн}}$		$\lg k_{\text{эк}}$		Подчинение закону Бера мкг/мл	
	ХТФ	БТФ	ХТФ	БТФ	ХТФ	БТФ	ХТФ	БТФ	ХТФ	БТФ	ХТФ	БТФ
Cu-ГТФ-АФ ₁	3,3-6,0	3,8-6,0	460	458	3,8	3,6	8,45	7,96	9,43	9,55	0,2-16	0,2-16
Cu-ГТФ-АФ ₂	4,2-6,0	3,5-5,8	455	452	4,3	4,2	8,32	7,83	9,61	9,53	0,2-13	0,2-14
Cu-ГТФ-АФ ₃	3,4-5,9	4,5-6,0	460	457	3,7	3,7	9,15	9,01	9,54	9,44	0,2-15	0,2-14
Cu-ГТФ-АФ ₄	3,0-6,0	3,0-6,0	450	455	4,1	4,0	9,32	9,01	9,21	9,32	0,2-13	0,2-15
Cu-ГТФ-АФ ₅	3,7-5,5	3,2-5,7	458	456	3,6	3,6	9,37	9,24	9,14	9,26	0,2-12	0,2-13

ИК - спектры ГТФ характеризуются полосой поглощения с максимумом около 3450 см^{-1} , относящейся к ν_{OH} . Сильная полоса в области $2580-2600 \text{ см}^{-1}$ весьма характерна для ν_{SH} . Исчезновение в ИК - спектрах комплексов ярко выраженной полосы при 2580 см^{-1} , наблюдаемой в спектре ГТФ, показывает, что медь связывается через атом серы тиольной группы. Резкое уменьшение полосы поглощения в ИК - спектре ГТФ при 3450 см^{-1} , характерной для ν_{OH} , указывает на участие OH - группы в образовании координационной связи в ионизированном состоянии.

Определению меди не мешают: щелочные, щелочноземельные и РЗ элементы, большие количества F^- , Cl^- , SCN^- , SO_4^{2-} . Мешающее влияние Hg(II) устраняли восстановлением с помощью $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ионов.

Разработанная методика определения меди применена к анализу стали.

О 2-ГИДРОКСИ - 5 - БРОМТИОФЕНОЛЬНЫХ И АМИНОФЕНОЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА В ХЛОРОФОРМЕ

Н.А. Вердизаде, А.З. Залов, А.Б. Гаджиева

Азербайджанский государственный педагогический университет, Баку, Азербайджан

e-mail: zalov1966@mail.ru

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия вольфрама с 2-гидрокси - 5 - бромтиофенолом (ГБТФ) в присутствии аминофенолов. Из аминофенолов использованы 2-(N,N-диетиламинометилтио)-4-метоксифенол (АФ₁), 2-(N,N-дibuтиламинометилтио)-4-метоксифенол (АФ₂).

ГБТФ в кислой среде обладает восстановительными свойствами. W(VI) при образовании комплекса с ГБТФ восстанавливается до W(V) самим реагентом. Опыты, проведенные с использованием КУ-2 и АВ -17, показали, что комплекс с ГБТФ является анионным. При введении в систему аминофенолов (АФ) наблюдается экстракция этого соединения в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК). Электрофорез однороднолигандных комплексов показал, что соединение в водной фазе мигрирует к аноду, коэффициент электромиграции равен 73,8%.

Наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и хлорбензол. При однократной экстракции хлороформом извлекается 98.1-98.6% вольфрама в виде РЛК.

Вольфрам начинает взаимодействовать с ГБТФ при pH >1.5. Оптимальная кислотность для образования комплексов W(V) – ГБТФ- АФ₁ и W(V) – ГБТФ- АФ₂ является pH 4.5- 5.8 и pH 4.9-6.2 соответственно. РЛК W(V) – ГБТФ - АФ имеют максимумы светопоглощения при 470-480 нм. Молярные коэффициенты поглощения колеблются в интервале (3.7-3.9)·10⁴. Для образования и экстракции РЛК W(V) с ГБТФ и АФ необходимы следующие растворы: 9.6·10⁻⁴ М ГБТФ, 8.8·10⁻⁴ М АФ₁, а в случае с ГБТФ и АФ₂ 9.6·10⁻⁴ М ГБТФ и 9.3·10⁻⁴ М АФ₂.

РЛК W(V) с ГБТФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции - больше месяца. Время контактирования фаз достигается в течение 15 минут. Стехиометрические коэффициенты реакции устанавливали методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия. Соотношение компонентов в РЛК W (V): ГБТФ: АФ= 1: 2: 2. Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой является WO(OH)⁺. Учитывая состояние W(V) в растворе в условиях комплексообразования, состояние реагентов, формулу РЛК можно представить в виде [WO(OH)(ГБТФ)₂](АФН)₂.

Величины lgK_p, для комплексов W-ГБТФ-АФ₁ и W-ГБТФ-АФ₂ равны; 7.3 и 6.9 соответственно. Для установления степени агрегации РЛК вольфрама с ГБТФ и АФ в органической фазе вычисляли степени полимеризации. РЛК в органической фазе не полимеризуются (γ=1.03-0.95). Соблюдение закона Бера наблюдается в интервале концентраций W (V) 0.2-16 мкг/мл, что позволяет использовать их для определения W (V). Уравнение градуировочных графиков: y = 0.037 + 0.00925x и y = 0.028 + 0.0086x соответственно для комплексов W – ГБТФ - АФ₁ и W- -ГБТФ-АФ₂. Предел обнаружения вольфрама в виде W – ГБТФ - АФ₁, составляет 0.012; W—ГБТФ-АФ₂- 0.013 мкг/мл.

Установлено, что большие количества щелочных, щелочноземельных, РЗ элементов, F⁻, Cl⁻, Br⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻ и C₂O₄²⁻ не мешают определению вольфрама. Мешающее влияние Fe(III) устраняли тиогликолевой кислотой, Ti(IV) – аскорбиновой кислотой, Cu(II) – тиомочевинной, а Mo(VI) и Nb(V) – оксалат ионом. При использовании 0,01М раствора ЭДТА определению не мешают Ti(IV), V(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI) и Fe(III). На основании полученных данных разработаны новые избирательные и высокочувствительные методики фотометрического определения микроколичеств вольфрама в сталях различных марок.

ВЛИЯНИЕ $Y_{0,95}Er_{0,05}VO_4$ НА ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК МЕЗОТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

А.И. Зубов¹, И.А. Наговицын^{2,3}, В.В. Курилкин¹, Г.К. Чудинова², Г.Г. Комисаров³

1 - Российский Университет дружбы народов, Москва, Россия

2 - Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

3 - Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

e-mail: alexanderzubov@icloud.com

Изучены фотовольтаические и оптические свойства двухкомпонентных пленок $Y_{0,95}Er_{0,05}VO_4$ и мезотетрафенилпорфирина (ТФП) (Sigma).

Методики приготовления образцов (спинкоотинг) двухкомпонентных пленок и проведения измерений приведены в [1], методика синтеза ванадатов - в работе [2]. Монокристаллический карбид кремния (SiC) предоставлен В.А. Мошниковым (СПбГЭТУ). На рисунке представлены зависимости фотопотенциалов (ФП) пленок смеси ТФП и $Y_{0,95}Er_{0,05}VO_4$ на SiC (кривые 1,2) и оптически прозрачных электродах диоксида олова SnO_2 -ОПЭ (кривая 3). При использовании SiC обнаружено увеличение ФП на ~ 40 % при 60 % содержании ТФП в пленке (кривая 1). В пересчете на одну молекулу ТФП наблюдали увеличение ФП в 2,4, 2,7 и 2,9 раза при содержании ТФП 60, 40 и 20 % (кривая 2).



Уменьшение содержания ТФП сопровождается гипсохромным сдвигом максимума полосы Core на 1-9 нм. Максимум флуоресценции ТФП располагается при 634 нм ($\lambda_{ex} = 420$ нм), максимумы флуоресценции $Y_{0,95}Er_{0,05}VO_4$ – при 526, 546 и 555 нм ($\lambda_{ex} = 300$ нм). Максимумы полос флуоресценции сохраняют свое положение при изменении соотношения компонентов в пленке. Интересно, что максимальная интенсивность флуоресценции и ТФП, и $Y_{0,95}Er_{0,05}VO_4$ наблюдается при 40 % содержании ТФП в пленке; величина усиления по сравнению с однокомпонентными пленками ТФП и $Y_{0,95}Er_{0,05}VO_4$ составляет 70 и 4-15 %, соответственно. Видимо, в данном случае значительное влияние оказывает не столько взаимодействие компонентов, сколько их соотношение и взаимная ориентация, определяющая вероятность захвата энергии. Как показано в [3] оптимальным соотношением является, как и в нашем случае, соотношение 2:3.

Литература

- [1] И.А. Наговицын, Т.Т. Гаджиев, А.И. Зубов, Е.В. Заведеев, В.В. Курилкин, Г.К. Чудинова, Г.Г. Комисаров, *Успехи прикладной физики*, **2013**, т. 1, № 4. с. 403-407.
 [2] А.К. Молодкин, В.В. Курилкин, Ю.Э. Богатов и др. *Ж. неорг. хим.* **1982**, 27, 10, 2482-2484.
 [3] Г.С. Авакянц, Г.Г. Комиссаров, *ЖФХ*, **2003**, 77, 8. 1516-1519.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПЛЕКСА СОСТАВА $([\text{H}_3\text{O}][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4][\text{ZnCl}_4]_2)_n$

А.В. Иванов¹, О.В. Лосева¹, Т.А. Родина²

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

²Амурский государственный университет, г. Благовещенск

e-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com

Дитиокарбаматы цинка эффективно связывают золото(III) из кислых растворов, образуя (в качестве индивидуальных форм связывания) гетерополиядерные золото(III)-цинковые комплексы [1, 2] со сложно организованной супрамолекулярной структурой.

В продолжение этих исследований нами изучено взаимодействие биядерного цикло-гексаметилендитиокарбамата цинка, $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ с анионами $[\text{AuCl}_4]^-$ в среде 2М HCl. Результатом гетерогенной реакции, включающей хемосорбционное связывание золота(III) из раствора и частичный ионный обмен, явилось формирование гетерополиядерного комплекса золота(III)-цинка-гидроксония, как индивидуальной формы связывания золота. Кристаллическая и молекулярная структура полимерного комплекса состава $([\text{H}_3\text{O}][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4][\text{ZnCl}_4]_2)_n$ (**1**) установлена методом РСА (рис. 1). В структуре присутствуют три изомерных комплексных катиона $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$: центросимметричный, 'А' – с атомом Au(1) и два нецентросимметричных, 'В' – Au(2) и 'С' – Au(3). Последние за счет пар несимметричных вторичных взаимодействий $\text{Au}\cdots\text{S}$ невалентного типа образуют биядерный катион $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]^{2+}$ типа 'В \cdots С'. Дальнейшая структурная самоорганизация комплекса на супрамолекулярном уровне также идет за счет взаимодействий $\text{Au}\cdots\text{S}$ между биядерными, 'В \cdots С' и моноядерными, 'А' катионами, в результате чего формируются зигзагообразные полимерные цепи $(\cdots[\text{В}\cdots\text{С}]\cdots[\text{А}]\cdots)_n$. Ион гидроксония участвует в попарном связывании анионов $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ посредством водородных связей $\text{Cl}\cdots\text{O}$.

Многостадийный процесс термической деструкции **1** включает дегидратацию комплекса, термолит дитиокарбаматной части и $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ (с высвобождением металлического золота, ZnCl_2 и частичным образованием ZnS). Конечными продуктами термических превращений является металлическое золото и ZnS .

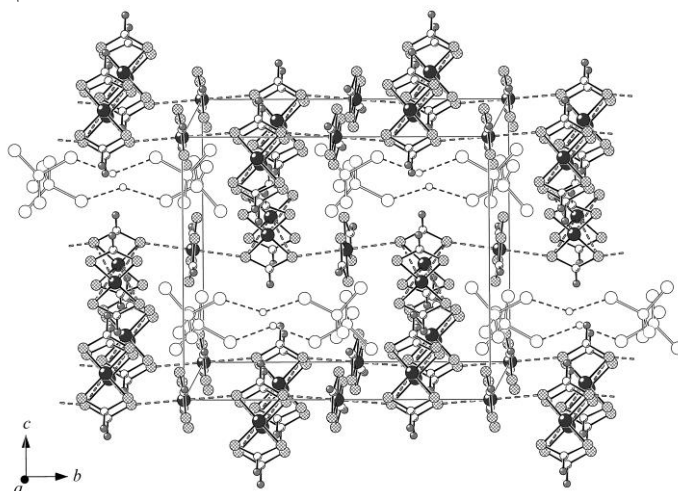


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры комплекса **1**, на плоскость bc .

Литература

- [1] А.В. Иванов, О.В. Лосева, Т.А. Родина, А.В. Герасименко, В.И. Сергиенко. *Докл. Акад. наук.* **2013**, 452 (4), 401-407.
 [2] О.В. Лосева, Т.А. Родина, А.В. Иванов. *Коорд. химия.* **2013**, 6, 361-369.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНОСТИ ОКСИДОВ МЕДИ ИОДОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ

Г.Д. Казакова¹, И.Г. Горичев¹, С.С. Бабкина², О.А. Егорова³, О.А. Киреева¹

¹Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

²Московский государственный машиностроительный университет, Москва, Россия

³Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

e-mail: ggg777.79@mail.ru

Предложен химический метод определения нестехиометричности соединений меди, степени окисления (z) и нестехиометрического состава (x , y) (на примере оксидов меди CuO_x и (ВТСП – высокотемпературный сверхпроводник) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) метод состоит из в следующих стадий этапах анализа двух навесок оксидной фазы.

1. Стадия растворения в хлороводородной кислоте для определения общего содержания ионов меди в образце.

Навеску 30 мг (m_1) оксида помещают в коническую колбу (125 мл) и приливают раствор хлороводородной кислоты (10 мл 6.0 моль/л). После полного растворения приливают 40 мл воды, кипятят 10 мин и охлаждают. К полученному раствору добавляют 10 мл 6,0 моль/л раствора аммиака (возникает голубая окраска), которая исчезает при добавлении 2 мл 85% раствора фосфорной кислоты. Охлаждают до комнатной температуры, пропуская аргон. Добавляют 1000 мг KI, полученный раствор титруют 0,010 моль/л раствором тиосульфата натрия, V_1 , мл.

2. Стадия растворения оксидной фазы в иодиде калия для определения содержания активного кислорода в навеске.

Навеску оксидной фазы (m_2) 30 мг помещают в 100 мл трехгорлую колбу, предварительно продутую аргоном, добавляют 1000 мг KI (сухой порошок добавляется так, чтобы покрыть сверху оксидную фазу). Приливают медленно 10 мл 6 моль/л хлороводородной кислоты. После растворения образца приливают 40 мл воды, перемешивают магнитной мешалкой до полного растворения оксида, раствор прокипятить и охладить. Добавляют к полученному раствору 10 мл 6.0 моль/л раствора аммиака (получается голубая окраска), которая исчезает при добавлении 2 мл 85% раствора фосфорной кислоты. Охлаждают до комнатной температуры, пропуская аргон. Полученный раствор титруют 0,010 моль/л раствором тиосульфата натрия, V_2 , мл.

По найденным двум объемам (V_1, V_2) и двум массам (m_1, m_2) рассчитывают:

$$z = 1 + \frac{V_1/m_1}{V_2/m_2}$$

степень окисления (z), используя уравнение вида:

(x , y): $x = (1 + \frac{V_1/m_1}{V_2/m_2}) * \frac{1}{2}$ для - оксида меди (для стандартного образца $x = 0,89 \pm 0,04$ или $\text{CuO}_{0,89 \pm 0,04}$); для высокотемпературного сверхпроводника, вида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$:

$y = (1 + \frac{V_1/m_1}{V_2/m_2}) * \frac{3}{2} + 3.5$ (экспериментальное значение $y = 6,65 \pm 0,02$ или $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,65 \pm 0,02}$).

Предложенный метод позволяет определять нестехиометрический состав меднооксидных фаз любого состава.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОРЕЗОРБИРУЕМОЙ КЕРАМИКИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ФАЗЫ ОРТОФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Г.К. Казакова, Т.В. Сафронова, В.И. Путляев, Т.Б. Шаталова, А.В. Кнотько

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

e-mail: gilyanakk@gmail.com

В медицине одной из актуальных проблем является реконструкция дефектов костной ткани. Поэтому необходим активный поиск новых и совершенствование существующих материалов для изготовления костных имплантатов. В регенеративном подходе лечения дефектов костной ткани акцент делается на замещение биоактивного материала нативной растущей костью, а материалу отводят роль активного источника необходимых для построения костной ткани элементов. Материалы на основе ГА ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca/P}=1,67$) обладают ограниченной биоактивностью и имеют низкую скорость резорбции в физиологических растворах. В качестве резорбируемых фаз рассматривают ФК с более низким по сравнению с ГА отношением Ca/P . Повысить же биоактивность кальцийфосфатной керамики можно за счет добавления фосфатов магния, поскольку магний присутствует в минеральном компоненте костной ткани и незаменим в процессах клеточного метаболизма. Для получения функциональной керамики заданного состава необходимо использовать высокодисперсные активные к спеканию порошки с использованием химического метода синтеза.

В связи с этим целью работы было синтезировать порошок, пригодный для получения керамики, содержащей преимущественно фазы ортофосфатов кальция и магния ($\text{Ca+Mg}/\text{P}=1,5$), обладающих повышенным по сравнению с ГАп уровнем резорбируемости. Для достижения поставленной цели из водных растворов гидрофосфата аммония, а так же нитратов кальция и магния были синтезированы порошки, при соотношении $\text{Ca/Mg}=(1-x)/x$, где $x=0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$.

Таблица. Условия синтеза и фазовый состав порошков после синтеза.

№ синтеза	Концентрация водных растворов солей			Фазовый состав порошков после синтеза
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	
1 (0% Mg)	1,00M	-	0,50M	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2, \text{NH}_4\text{NO}_3$
2 (25% Mg)	0,75M	0,25M		$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2,$ $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{H}_2\text{O})_6, \text{NH}_4\text{NO}_3$
3 (50% Mg)	0,50M	0,50M		
4 (75% Mg)	0,25M	0,75M		
5 (100% Mg)	-	1,00M		$\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{H}_2\text{O})_6, \text{NH}_4\text{NO}_3$

Данные РФА порошков свидетельствуют о том, что фазовый состав был представлен ГА - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (состав 1), струвитом - $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$ (состав 5), или смесью ГА и струвита (составы 2-4), содержание которого росло по мере увеличения содержания магния в исходном растворе. Все синтезированные порошки также содержали сопутствующий продукт реакции - нитрат аммония, легко удаляемый при термообработке.

Все синтезированные порошки могут быть использованы для получения керамического материала, содержащего фазы ортофосфатов кальция и магния.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 13-08-01056, 12-08-00681; 12-03-01025; 12-08-33125.

THERMAL DECOMPOSITION OF AMMONIUM MOLYBDOFERRATES

Yu.V. Kalashnykov¹, A. Abramova², N.V. Nikolenko,¹ A.N. Kalashnykova¹

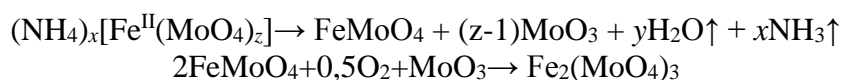
¹ Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

² Université du Maine, Le Mans, France

e-mail: kalashnikov.yuriy87@gmail.com

This paper describes synthesis regularities of ammonium molybdoferates that is a precursor of iron-molybdenum catalyst for conversion methanol to formaldehyde. Ammonium molybdoferates are soluble complex compounds of iron(II) with molybdate ligands. Their composition depends on the pH and concentration of reagents and can be represented as $(\text{NH}_4)_z[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_m(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4)_n]$, where $m + n \leq 6$. During the thermal decomposition of these compounds in an oxidizing atmosphere it is possible to obtain highly dispersed mixture of iron(III) molybdate and molybdenum trioxide which are an active components of the iron-molybdenum catalyst for methanol conversion. Due to this, studies of thermal decomposition processes of ammonium molybdoferates are the actual scientific and practical problem.

The objective of this study was to investigate the staged heat treatment processes of ammonium molybdoferates obtained by mixing the iron(II) sulphate solution with ammonium heptamolybdate solution under a predetermined level of acidity. Using the methods of Differential Scanning Calorimetry, Differential Thermal Analysis and High Temperature X-Ray Diffraction Analysis were identified phases of intermediates, temperature ranges and kinetic parameters of the individual stages of the thermal decomposition process of ammonium molybdoferates. It was established that during the heat treatment in a stream of flowing oxygen and excess molybdenum trioxide occurs the exothermic oxidation process of divalent iron molybdate to trivalent iron molybdate. Due to this it is possible to represent chemical transformations of iron and molybdenum compounds during the thermal decomposition process as follows:



At the same time it was found that in the synthesis process during the deposition of ammonium molybdoferates significant amount of ammonium sulphate is captured as a solid impurity due to occlusion and the high speed formation of solid phase from the supersaturated precursor's solution. It has been established that its decomposition during the heat treatment takes place through the sequential formation of ammonium bisulphate and pyrosulphate at temperatures 250 and 340⁰C respectively. Ammonium pyrosulfate due to the high reactivity at a temperature above 400⁰C can react with iron(III) molybdate to form iron(III) sulphate phase which decomposes only at temperatures above 500⁰C.

Using the data of thermogravimetric studies were determined the kinetic parameters of the individual stages of the thermal decomposition of ammonium molybdoferates and captured impurities and developed a mathematical model of the heat treatment process. Developed mathematical model allows to determine the optimal conditions of heat treatment process of ammonium molybdoferates to obtain the highly active contact mass of oxide iron-molybdenum catalyst without any impurities.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИФЕНИЛСИЛОКСАНА С ОКСИДОМ ВОЛЬФРАМА(VI) В УСЛОВИЯХ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

А.А. Капустина, Н.П. Шапкин, Н.В. Домбай, В.В. Либанов

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

e-mail: kapustina.aa@dvfu.ru

Ранее было показано, что расщепление силоксановой связи оксидами металлов в условиях механохимической активации приводит к получению полиметаллоорганосилоксанов [1].

В настоящей работе изучено взаимодействие полифенилсилоксана с оксидом вольфрама (VI). Механохимическую активацию исходных веществ, взятых в соотношении Si/W, равном 1:1, проводили в планетарной мономельнице «Pulverisette 6» при частоте 600 оборотов в минуту. В качестве активирующей насадки использовали шары из нержавеющей стали диаметром 0,8 см. Соотношение массы насадки к массе полезной загрузки составляло 1,8. Время активации равнялось 3 минутам (синтез 1), 5 минутам (синтез 2) и 7 минутам (синтез 3).

Реакционные смеси после механохимического воздействия делили на растворимую и нерастворимую фракции экстракцией толуолом в аппарате Сокслета. Относительные массовые доли растворимых (РФ) и нерастворимых (НрФ) фракций составляли: синтез 1 - РФ - 44,8%, НрФ - 55,2%; синтез 2 - РФ - 43,4%, НрФ - 56,6%; синтез 3 - РФ - 39,7%, НрФ - 60,3%. Нерастворимые фракции по данным элементного и рентгенофазового анализа представляли собой не вступивший в реакцию оксид вольфрама. Растворимые фракции, порошкообразные вещества светло-желтого цвета, представляли собой поливольфрамфенилсилоксаны, относительная молекулярная масса которых по данным гель-проникающей хроматографии составляла ≥ 5000 . Данные элементного анализа свидетельствовали, что полученное соотношение Si/W отличается от заданного и для растворимых фракций синтезов 1 и 2 практически одинаково: 9,2 и 9,3 соответственно. Увеличение времени активации до 7 минут (синтез 3) привело к частичному извлечению вольфрама из полимерной цепи и увеличению соотношения Si/W до 21,7. На основании данных элементного анализа и ИК-спектроскопии растворимые фракции имели следующий состав: РФ синтеза 1 - $[(\text{PhSiO}_{1,5})_{9,2}\text{WO}_3]_n$, найдено Si 18,2%; W 13,0%; C 46,4%; РФ синтеза 2 - $[(\text{PhSiO}_{1,5})_{9,3}\text{WO}_3]_n$, найдено Si 18,7%; W 13,2%; C 47,6%; РФ синтеза 3 - $[(\text{PhSiO}_{1,5})_{21,7}\text{WO}_3]_n$, найдено Si 19,5%; W 5,9%; C 51,8%. Таким образом, увеличение времени механохимической активации свыше 3 минут нецелесообразно.

Рентгенофазовый анализ растворимых продуктов показал, что они являются аморфными веществами. Дифрактограммы содержат два широких гало, а также пики, соответствующие кристаллической фазе. Увеличение межцепного расстояния (первое гало) от $d=11,2888$ в полифенилсилоксане до $d=12,8454$ в растворимых фракциях объяснено тем, что атомы вольфрама встраиваются между циклолинейными силоксановыми цепями.

Литература

[1] А.А. Капустина, Н.П. Шапкин, Е.Б. Иванова, А.А. Ляхина. *ЖОХ*. 2005, 75 (4), 610-613.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ХЕМОСОРБЦИИ МОЛИБДЕНА ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ СОРБЕНТАМИ

Г.И. Карпушина, О.А. Дегтярева, О.Е. Симакова

ФГБОУ ВПО «Орловский государственный университет», Орел, Россия
e-mail: karpgal@yandex.ru

При анализе природных и технических объектов сложного состава, содержащих микроколичества молибдена применяются методы предварительного концентрирования.

Полимерные комплексообразующие сорбенты широко используются для концентрирования и выделения микроколичеств многих элементов. Концентрирование с помощью селективных сорбентов позволяет снизить пределы обнаружения элементов, устранить влияние основы объекта, упростить проблему стандартных образцов и улучшить метрологические характеристики методов определения. Характерным отличием комплексообразующих сорбентов является наличие химически активных функционально-аналитических групп (ФАГ), способных взаимодействовать с находящимися в растворе ионами элементов с образованием комплексов.

Ранее нами был изучен процесс комплексообразования ионов меди(II) полимерными комплексообразующими сорбентами, содержащими заместители в *meta*-положении полистирол-азо-салициловой кислоты [1].

Цель настоящего исследования заключалась в исследовании процесса хемосорбции молибдена этими сорбентами. Оптимальные условия индивидуального концентрирования изучаемого элемента выбраны на основании экспериментальных данных по pH_{opt} и времени сорбции. Количественная сорбция молибдена наблюдается в интервале кислотности pH 2,8-5 в течение 45-50 мин. при комнатной температуре и перемешивании на магнитной мешалке. Установлены оптимальные условия количественной десорбции молибдена после концентрирования на данных сорбентах.

Представления о вероятной структуре комплекса основываются на следующих данных: числе вытесняемых протонов при сорбции элемента; ионном состоянии молибдена в условиях сорбции; pH сорбции; структуре ФАГ, введенной в молекулу сорбента, ее кислотно-основные свойства и наличие корреляции $pK_{ион}$ ФАГ – pH_{50} сорбции. Количество протонов определяется при обчете кривых зависимости «степень извлечения элемента – pH », где по тангенсу угла наклона прямой вычисляют n . Определение числа вытесняемых из ФАГ протонов элементом показало, что в процессе сорбции вытесняется один протон. Для установления вероятного химизма процесса сорбции построены изотермы сорбции. Установлено, что для всех изученных систем «сорбент – элемент» изотермы линейны вплоть до точки насыщения, проекция этой точки на ось ординат совпадает с величиной сорбционной емкости соответствующих сорбентов. Это свидетельствует о том, что после насыщения ФАГ сорбента ионом элемента процесс сорбции заканчивается, т.е. в системе протекает хемосорбция.

При хемосорбции Mo в кислой среде, где он существует в виде комплексных анионов осуществляется образование ионных ассоциатов за счет действия электростатических сил. Предположения о вероятном химизме сорбции молибдена подтверждаются данными исследований в области колебательной спектроскопии, при сопоставлении ИК-спектров комплексов по сравнению со спектрами исходных сорбентов.

Литература

[1] Г.И. Карпушина, О.А. Дегтярева, О.Е. Симакова, К.Н. Булгакова, Н.Н. Басаргин. *Всеросс. науч. конф. с междунар. уч. «Успехи синтеза и комплексообразования»*. Тез. док. М.: РУДН, 2011, 305.

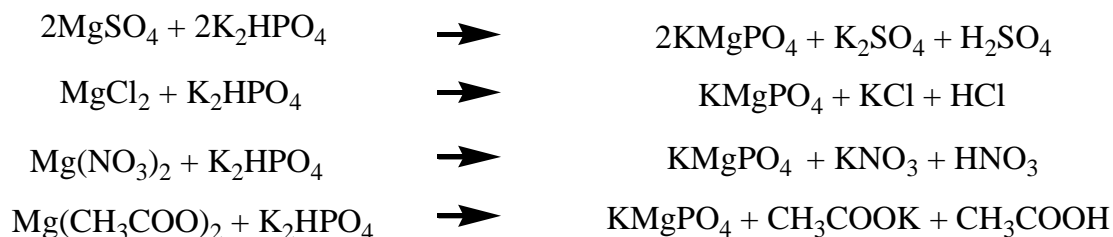
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАЛИЕВОГО СТРУВИТА

А.С. Киселёв¹, Т.В. Сафронова¹, В.И. Путляев¹, Т.Б. Шаталова¹, А.В. Кнотько¹

¹Московский Государственный Университет, Москва, Россия
e-mail: artes915@yandex.ru

Фосфаты магния, кальция и калия имеют широкий спектр применения от удобрений до керамики и костных имплантов. При этом керамические материалы со специальными функциями получают из порошков, полученных одним из химических методов. Изучение свойств и синтез соответствующих порошков фосфатов играют немалую роль в процессе совершенствования технологий материалов для применения в современной медицине и отраслях химической промышленности.

Главной целью нашего исследования стал синтез калиевого струвита - ортофосфата калия-магния из различных растворимых солей магния путём сливания с двузамещенным фосфатом калия (K₂HPO₄). Для синтеза были выбраны сульфат магния MgSO₄, хлорид магния MgCl₂, нитрат магния Mg(NO₃)₂ и ацетат магния Mg(CH₃COO)₂. Ниже представлены реакции, использованные для расчета.



Для синтеза использовали 1М растворы. Синтез проводили при комнатной температуре без регулирования pH. Осадок отделяли фильтрованием. Полученный продукт сушили в течение трех дней.

Наибольший выход порошка после синтеза (196%) наблюдали при синтезе порошка KMgPO₄ из нитрата магния (Mg(NO₃)₂). При синтезе порошка из ацетата магния (Mg(CH₃COO)₂) выход порошка составил (183%). При синтезе порошка из сульфата магния выход составил (85%). При синтезе порошка из хлорида магния (MgCl₂) выход составил (83%).

Для исследования свойств синтезированного порошка были использованы рентгено-фазовый анализ, термический анализ, метод электронной микроскопии.

По данным РФА фазовый состав синтезированных порошков был представлен калиевым струвитом, ньюбериитом и сопутствующими продуктами реакции.

Полученные порошки могут быть в дальнейшем использованы для получения керамических материалов в системах, содержащих оксид фосфора и оксид магния.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 13-08-01056, 12-08-00681; 12-03-01025; 12-08-33125.

РАЗРАБОТКА СОРБЕНТА ИМПРЕГНИРОВАННОГО ТИПА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ Мо-99 ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

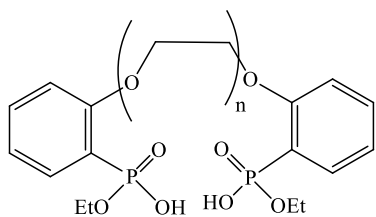
В.Е. Баулин^{1,3}, О.В. Коваленко¹, А.Н. Усолкин², А.Ю. Цивадзе¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
119991, Ленинский проспект 31/4., email: Olga_smit@mail.ru

²ФГУП ПО «Маяк» г. Озерск Челябинская область, Россия

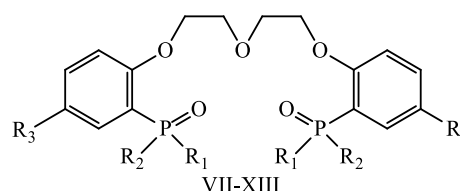
³Институт физиологически активных веществ РАН, г. Черноголовка, Россия

Осуществлен синтез ряда фосфорилподандов кислотного типа, различающихся длиной полиэфирной цепи и строением концевой группы, которые были исследованы в качестве комплексообразующих компонентов сорбентов импрегнированного типа.



I-VII

I, n=1; II, n=2; III, n=3; IV, n=4; V, n=5; VI, n=6; VII, n=7



VII-XIII

VIII, R₁=OH, R₂=OEt, R₃=Et;

IX, R₁=OH, R₂=OEt, R₃=t-Bu;

X, R₁=OH, R₂=OBu, R₃=Et;

XI, R₁=R₂=Ph, R₃=H; XII, R₁=R₂=OEt, R₃=H;

XIII, R₁=R₂=OH, R₃=H

Методом экстракционной хроматографии исследованы закономерности сорбции Мо от качественного и количественного состава сорбентов из модельных растворов молибдата аммония в HNO₃ различной концентрации. В качестве матрицы использованы: сополимер стирола с дивинилбензолом, углеродный наноматериал «Таунит» и силикагели различных марок. Определены условия сорбции и десорбции Мо и сопутствующих элементов. В результате разработан, оптимизирован, запатентован состав [1] и определены условия практического применения нового комплексообразующего сорбента импрегнированного типа для селективного извлечения Мо из растворов HNO₃. Установлено, что разработанный сорбент позволяет осуществлять эффективное и селективное извлечение ⁹⁹Mo, его очистку от продуктов переработки облученных урановых материалов из технологических растворов ПО "МАЯК", а также способен разделять изотопы ⁹⁹Mo и ^{99m}Tc, что после изучения его радиационной стойкости, делает его потенциально пригодным для использования в хроматографических генераторах ⁹⁹Mo/^{99m}Tc.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»

Литература

[1] В.Е. Баулин, Д.В. Баулин, О.В. Коваленко, А.Ю. Цивадзе, А.Н. Усолкин, Ю.А. Ворошилов, Н.Г. Яковлев. Патент на изобретение РФ № 22489501. Состав экстракционно-хроматографического материала для селективного извлечения Мо-99 из облученного уранового топлива. Заявлено 01.12.2011. Опубликовано 10.08.2013. Бюл. № 22.

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА КОБАЛЬТБРОМИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА В ХОДЕ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА *n*-КСИЛОЛА

Л.И. Кожарова, А.Дж. Эфенди, Ф.М. Насири, А.М. Алиева, Дж.Т. Рустамова

Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана, г.Баку
e-mail: iradam@rambler.ru

Кобальтбромидные системы широко используются в качестве катализаторов жидкофазных окислительных превращений органических соединений. Используемый в данной работе кобальтбромидный катализатор (КБК) представлял собой комплексное соединение, полученное путем растворения бензоата кобальта(II) и бромида аммония в бензонитриле (БН). Ранее было установлено, что в данном случае образуются комплексы $[\text{Co}(\text{Solv})_3\text{Br}]^+$, $[\text{Co}(\text{Solv})_2\text{Br}_2]$ и $[\text{Co}(\text{Solv})\text{Br}_3]^-$. При исследовании процесса жидкофазного окислительного аммонолиза *n*-ксилола с применением метода электронной спектроскопии в видимой области было установлено, что КБК присутствует в растворе лишь в течение определенного времени. В этот период происходит как уменьшение концентрации КБК, так и изменение соотношения отдельных бромидов, вызванное замещением ионов брома молекулами NH_3 во внутренней сфере комплекса, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности максимумов поглощения при 14500 и 16125 cm^{-1} и рост поглощения в коротковолновой области.

В первую очередь сильно снижается доля трибромидов кобальта. Дальнейшее замещение ионов Br^- молекулами NH_3 приводит к полному разрушению КБК, на что указывает практическое отсутствие поглощения в области 14000-16000 cm^{-1} , соответствующее бромидным комплексам кобальта(II), и прекращению процесса. Разрушение КБК сопровождается выпадением осадка. ИК-спектроскопическим анализом установлено, что осадок, полученный в ходе процесса жидкофазного окислительного аммонолиза идентичен осадку, выпадающему при пропускании аммиака через раствор КБК в БН, и представляет собой комплексное соединение, в котором молекулы NH_3 координированы вокруг ионов Co^{2+} . Сравнение кинетических кривых расходования *n*-ксилола в процессах окисления и окислительного аммонолиза показывает, что в присутствии NH_3 начальная скорость конверсии *n*-ксилола заметно выше. Причиной большей начальной скорости реакции окислительного аммонолиза может быть более высокая концентрация монобромидной формы КБК, а также включение электронодонорных молекул аммиака в координационную сферу ди- и трибромидных комплексов, что должно приводить к снижению окислительного потенциала комплексов и повышению активности катализатора.

Обращает на себя внимание также наличие корреляции между скоростью реакции аммонолиза и концентрацией ионов Co^{3+} , максимальное значение которой достигается через 15-30 мин, а затем снижается. Несмотря на то, что лишь небольшая доля (менее 5%) Co^{2+} превращается в Co^{3+} , участие последних в процессе окислительного аммонолиза представляется очевидным. Так, время протекания процесса совпадает со временем существования в растворе монобромидных комплексов Co^{2+} и ионов Co^{3+} . Полибромидные комплексы Co^{2+} , по-видимому, не обладают каталитической активностью, так как изменение их концентраций не оказывает заметного влияния на скорость процесса, и при их разрушении реакция продолжается. С другой стороны, наибольшая начальная скорость процесса наблюдается в опытах с высокой концентрацией NH_3 , отличающихся и более высокими концентрациями монобромида Co^{2+} и ионов Co^{3+} .

РОЛЬ АУРОФИЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ 1D-ПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА ЗОЛОТА(I) СОСТАВА $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n$: ПОЛУЧЕНИЕ, МАС ЯМР (^{13}C , ^{31}P), РСА

Е.В. Корнеева, А.В. Иванов

*Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия
e-mail: evgkorneeva@rambler.ru*

О,О'-Диалкилдитиофосфаты золота(I) представляют интерес в связи с проявляемыми люминесцентными свойствами и необычным типом полимерных структур, в формировании которых преобладающую роль играет межмолекулярное ауروفильное взаимодействие $\text{Au}\cdots\text{Au}$. Однако недавно нами было установлено, что построение полимерных цепей в дитиофосфатах золота возможно и за счет межмолекулярных вторичных связей $\text{Au}\cdots\text{S}$ [1].

В продолжение этих исследований в настоящей работе был получен новый полимерный *катена*-поли[бис(μ_2 -О,О'-ди-изо-бутилдитиофосфато-S,S')дизолото(I)] (Au–Au) состава $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n$ (**1**). Препаративно выделенный кристаллический комплекс **1** был детально охарактеризован по данным МАС ЯМР (^{13}C , ^{31}P) спектроскопии (включая расчет параметров анизотропии хим.сдвига ^{31}P), термическое поведение изучено методом СТА (синхронный термический анализ), кристаллическая и молекулярная структура разрешены методом РСА.

Основной структурной единицей **1** является нецентросимметричная биядерная молекула $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$, в которой атомы золота связаны двумя структурно-неэквивалентными Dtpf лигандами с мостиковой функцией. Центральная часть молекулы представляет собой протяженный восьмичленный металлоцикл $[\text{Au}_2\text{S}_4\text{P}_2]$. Относительно слабое внутримолекулярное ауروفильное взаимодействие дополнительно стабилизирует обсуждаемую биядерную молекулу: расстояние $\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(2)$ 2.9875 Å заметно короче суммы двух ван-дер-Ваальсовых радиусов золота – 3.32 Å. Дальнейшая структурная самоорганизация комплекса **1** на супрамолекулярном уровне идет за счет межмолекулярных ауروفильных связей $\text{Au}\cdots\text{Au}$ между соседними биядерными молекулами $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$: $\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(2)^a$ 3.0553 Å, результатом чего является формирование бесконечных зигзагообразных полимерных цепей (рис. 1).

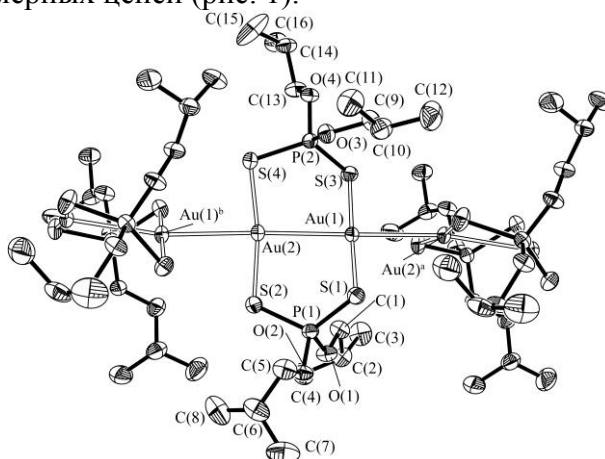


Рис. 1. Трехзвенный структурный фрагмент полимерной цепи соединения **1**.

Литература

[1] A.V. Ivanov, E.V. Korneeva, I.A. Lutsenko et al. *J. Mol. Struct.* **2013**, 1034, 152–161.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ КОБАЛЬТА(II) В ПРИСУТСТВИИ НИТРИЛОТРИМЕТИЛФОСФОНОВОЙ И ГЛУТАМИНДИУКСУСНОЙ КИСЛОТ

Е.Ю. Коробейникова, Д.А. Меркулов

Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

e-mail: elena_k.y@mail.ru

Смеси нитрилотриметилфосфоновой (НТФ, H_6L) и глутаминдиуксусной (ГЛДА, H_4X) кислот обладают лучшими функциональными свойствами в сравнении с каждым из комплексонов в отдельности. Благодаря хорошей растворимости в присутствии ионов щелочноземельных металлов и железа, а также наличию субстехиометрического и диспергирующего эффекта данные смеси нашли применение в теплоэнергетике, строительстве, бытовой химии, при добыче, переработке и транспорте нефти.

Нами исследованы равновесия комплексообразования в двойных системах $Co(II) - НТФ$, $Co(II) - ГЛДА$ и в тройной системе $Co(II) - НТФ - ГЛДА$ спектрофотометрическим методом. Для идентификации равновесий в тройной системе были установлены состав, устойчивость и диапазоны существования однороднолигандных комплексов кобальта(II). Логарифмы констант устойчивости найденных комплексов, полученные при $I = 0,1$ ($NaClO_4$) и $T = 20 \pm 2^\circ C$, принимают следующие значения: $lg\beta([CoH_3L]^-) = 31,54 \pm 0,16$; $lg\beta([CoH_2L]^{2-}) = 28,67 \pm 0,06$; $lg\beta([CoHL]^{3-}) = 24,51 \pm 0,04$; $lg\beta([CoL]^{4-}) = 15,48 \pm 0,04$; $lg\beta([CoH_2X]) = 18,19 \pm 0,04$; $lg\beta([CoHX]^-) = 15,38 \pm 0,22$; $lg\beta([CoX]^{2-}) = 10,37 \pm 0,38$; $lg\beta([CoX_2]^{6-}) = 12,56 \pm 0,38$; $lg\beta([Co(OH)X]^{3-}) = 15,28 \pm 0,39$.

По виду кривых $A = f(pH)$, полученных для различных мольных соотношений лигандов, можно заключить, что в тройной системе $Co(II) - НТФ - ГЛДА$ не происходит смешаннолигандного комплексообразования (рис.). Установлено, что при любых значениях pH в данной системе формируются только однороднолигандные комплексы.

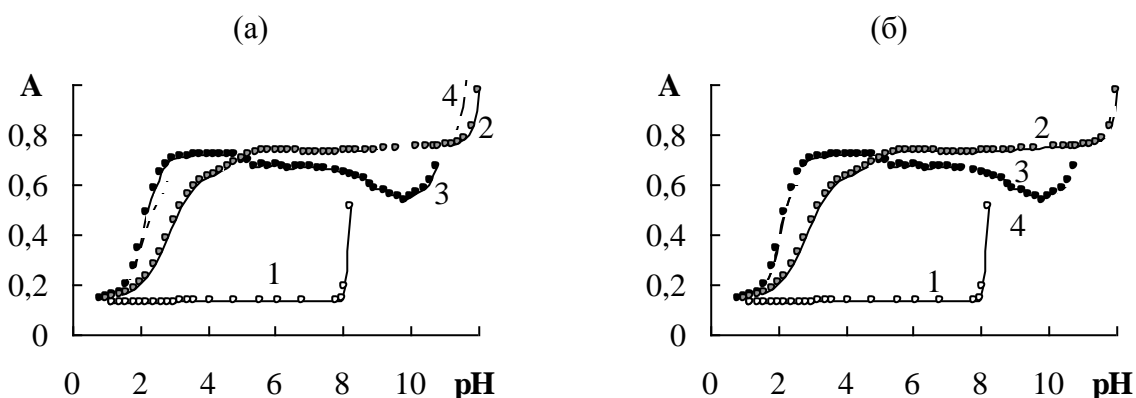


Рис. Зависимость оптической плотности (A) растворов от pH для кобальта(II) (1) и систем с НТФ (2), ГЛДА (3), НТФ + ГЛДА (4) при соотношении компонентов 1 : 3 (2, 3), 1 : 3 : 1 (4а) и 1 : 1 : 3 (4б); $C(Co^{2+}) = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, $\lambda = 510$ нм.

Значения констант устойчивости однороднолигандных комплексов кобальта(II) с выбранными лигандами являются соизмеримыми между собой. В области $pH < 5$ более устойчивыми являются комплексы кобальта(II) с ГЛДА, а при $pH > 5$ более устойчивы нитрилотриметилфосфонатные комплексы. При увеличении концентрации одного из комплексонов в тройной системе можно достичь смещения равновесия и увеличения концентрации его комплексов.

Ln^{III}₂Mn^{II}₂-ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЦИМАНТРЕНКАРБОКСИЛАТЫ С ДЕФЕКТНОЙ ДИКУБАНОВОЙ СТРУКТУРОЙ

П.С. Коротеев, Н.Н. Ефимов, А.Б. Илюхин, Ж.В. Доброхотова, В.М. Новоторцев

*Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С.Курнакова РАН,
Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, 31.
e-mail: pskoroteev@list.ru*

Гетерометаллические 3d-4f-карбоксилаты, содержащие переходный металл в металлоорганическом фрагменте, принадлежат к сравнительно малоизученному классу соединений несмотря на их потенциальную способность сочетать специфические свойства металлоорганического фрагмента и иона лантаноида. До последнего времени были известны почти исключительно производные ферроцена. Недавно нами были получены карбоксилаты РЗЭ, содержащие фрагмент цимантрена ((η⁵-C₅H₅)Mn(CO)₃) [1-3], были исследованы их физико-химические [1-3] и каталитические [2] свойства.

С использованием фотолабильного цимантренкарбоксилатного фрагмента одновременно в качестве строительного блока и источника ионов Mn²⁺ в условиях УФ-облучения, получены металлоорганические 3d-4f-гетерометаллических комплексы, имеющие аналогичную «дефектную дикубановую» структуру [Ln^{III}₂Mn^{II}₂(μ₃-OH)₂(μ₂-O₂CCsum)₈(THF)₂] (Ln = Dy (1), Ho (2), Er (3), Yb (4); Сум = (η⁵-C₅H₄)Mn(CO)₃). С наилучшим выходом были выделены изоструктурные комплексы **1** и **2**. Зависимость магнитных моментов от температуры в интервале 300-2К свидетельствует о преобладании антиферромагнитных взаимодействий в металлоостове **1** и **2**. Измерения магнитной восприимчивости комплексов **1** и **2** в переменном поле свидетельствуют о появлении медленной магнитной релаксации при температурах ниже 5К, т.е. эти комплексы проявляют свойства молекулярных магнитов. Термолиз комплексов исследован методами ТГА и ДСК в атмосфере воздуха и аргона.

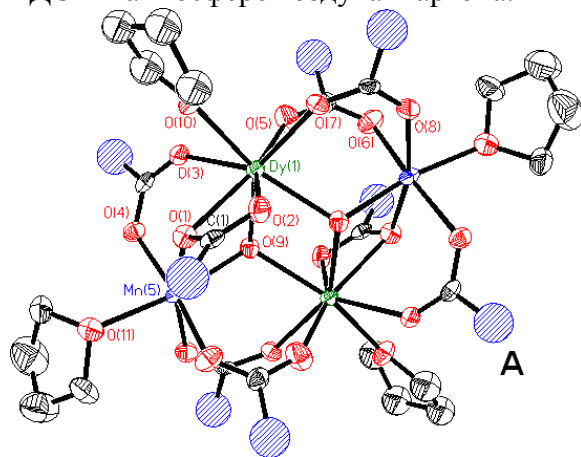


Рис.1. Молекулярная структура **1**.

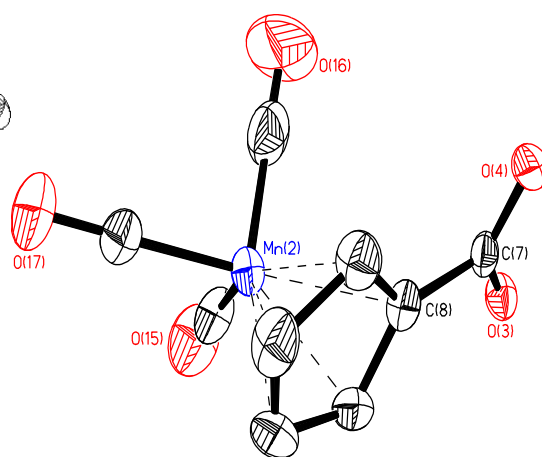


Рис.2. Строение СумСО₂ (**A** на Рис.1).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№№ 13-03-12428, 14-03-00463),
Совета по грантам при Президенте РФ (НШ-1712.2014.3) и Президиума РАН*

Литература

- [1] P.S. Koroteev, Zh.V. Dobrokhotova, M.A. Kiskin et al., *Polyhedron*, **2012**, 43, 36-46.
 [2] П.С.Коротеев, Ж.В.Доброхотова, А.Б.Илюхин и др., *Изв. РАН, Сер. Хим.*, **2012**, 6, 1064.
 [3] P.S. Koroteev, Zh.V. Dobrokhotova, A.B. Puyukhin et al. *Polyhedron*, **2013**, 65, 110-121.

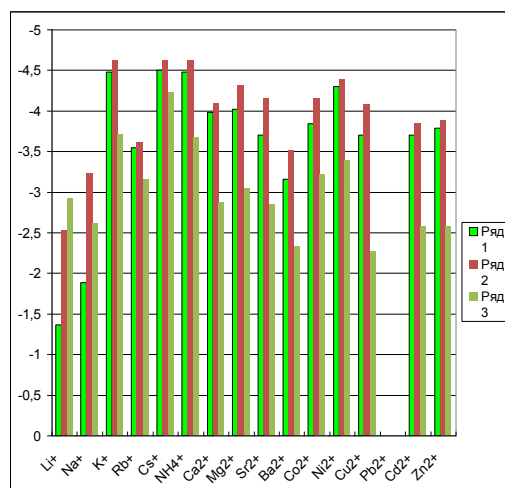
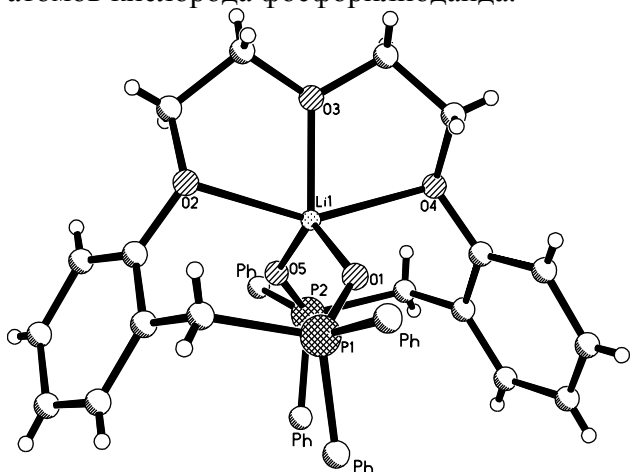
ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ И ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВ 1,5-БИС[2-ДИФЕНИЛФОСФИНИЛМЕТИЛФЕНОКСИ]-3-ОКСАПЕНТАНА (L). КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ [LiL]NCS И [LiL]ClO₄

Е.С. Криворотко¹, Е.Н. Галкина², И.С. Иванова², Е.Н. Пятова², И.Н. Полякова², В.Е. Баулин¹

¹Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

²Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
e-mail: ekaterina.krivorotko@mail.ru

Впервые синтезированы и охарактеризованы новые комплексы 1,5-бис[2-дифенилфосфинилметилфенокси]-3-оксапентана (L) LiX·L·nH₂O (X=Br, I, NCS, ClO₄; n=0(I, NCS, ClO₄), 2(Br)). Методом рентгеноструктурного анализа определены молекулярные и кристаллические структуры [LiL]NCS (I) и [LiL]ClO₄ (II). Кристаллы I и II квазиизоструктурны. В моноядерных комплексах I и II катионы лития координируют пять атомов кислорода фосфорилподанда.



Получены электроаналитические характеристики поливинилхлоридных (ПВХ) мембран ионоселективных электродов (ИСЭ) на основе L. Установлено, что L с высокой степенью избирательности связывает и осуществляет перенос катионов Pb⁺² через ПВХ мембрану в водных растворах щелочных, щелочноземельных и переходных металлов. Исследовано влияние природы пластификаторов дибутилфталата ($\epsilon = 6,44$) и *o*-нитрофенилоктилового эфира ($\epsilon = 24,0$) и количества липофильной добавки [10(1), 50(2) и 100(3)% от массы активного компонента] тетраакс(4-хлорфенил) бората калия на изменение основных электроаналитических характеристик. Установлено, что ИСЭ на основе *o*-нитрофенилоктилового эфира, содержащий L в качестве активного компонента и тетраакс(4-хлорфенил) бората калия в качестве липофильной добавки (мас.50%), обладает наилучшими характеристиками: электродная функция прямолинейна в пределах концентраций ионов свинца $5 \cdot 10^{-6} - 10^{-1}$ моль/л, имеет угловой наклон электродной характеристики 26.0 мВ/рPb²⁺ и наилучшие коэффициенты потенциометрической селективности по отношению к мешающим и определяемым катионам. Сравнение результатов электроаналитических параметров электрода на основе L с известными свинцовыми электродами показало, что их основные электродные характеристики сравнимы, а селективные свойства к катионам Pb⁺² в присутствии мешающих катионов, значительно лучше.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00991_a).

ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ ФОСФОРИЛПОДАНДОВ С ДИФЕНИЛФОСФИНИЛМЕТИЛЬНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ

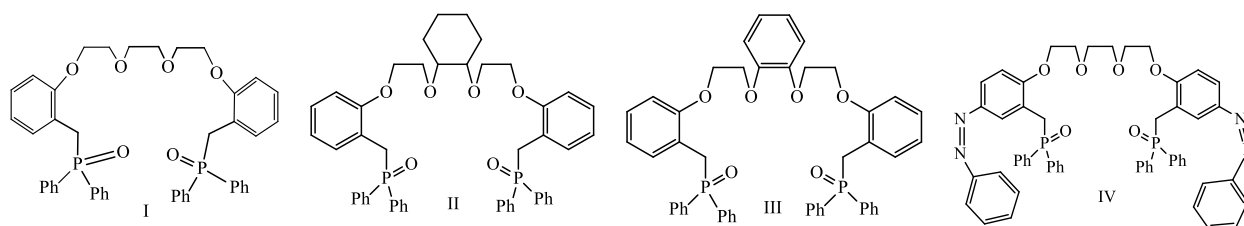
В.Е. Баулин^{1,2}, Е.С. Криворотько¹, И.С. Иванова^{2,3}, Е.Н. Пятова^{1,2}, А.Ю. Цивадзе²

¹Институт физиологически активных веществ РАН, 142432, Черноголовка, Россия

²Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

³Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
e-mail: mager1988@gmail.com

Несмотря на определенные успехи в химиотерапии онкологических заболеваний разработка новых противоопухолевых препаратов является актуальной задачей. Синтетически доступные, малотоксичные фосфорилподанды, обладающие способностью селективно связывать катионы биологически важных металлов и осуществлять их перенос через искусственные и биологические мембраны представляют интерес в качестве физиологически активных веществ. Совместно с NCI (Национальный институт рака, США), впервые осуществлено тестирование противоопухолевой активности гексадентатных фосфорилподандов в опытах "in vitro". Активность оценивали по численным значениям параметров GI50, TGI, LC50 (GI50 - молярная концентрация, необходимая для замедления роста опухолевых клеток наполовину, TGI - приводящая к полному прекращению роста опухоли и LC50 - приводящая к гибели 50% опухолевых клеток). Рассчитывалось среднее значение MG MID активности для всех линий клеток и Delta - разность между самой высокой и средней величинами.



Соединение I: *SF-295 CNS cancer* (lg GI50 -6.01, lg TGI - 4.80, lg LC50 -4.33), *MOLT-4 leukemia* (lg GI50 -5.73, lg TGI -5.19, lg LC50 -4.39), *MG MID*: lg GI50 - 5.08, *Delta*: 0.93.

Соединение II: *MOLT-4 leukemia* (lg GI50 -6.59, lg TGI -5.83, lg LC50 -5.15), *RPMI-8226 leukemia* (lg GI50 -6.48, lg TGI -5.76, lg LC50 -5.15), *COLO 205 colon cancer* (lg GI50 -6.02, lg TGI -5.64, lg LC50 -5.28), *SK-MEL-5 melanoma* (lg GI50 - 5.96, lg TGI -5.61, lg LC50 -5.27), *UACC-62 melanoma* (lg GI50 - 5.96, lg TGI -5.59, lg LC50 -5.22), *T-47D breast cancer* (lg GI50 - 6.05, lg TGI -5.04, lg LC50 >-4.00), *MG MID*: lg GI50 - 5.81, *Delta*: 0.78.

Соединение III: *RPMI-8226 leukemia* (lg GI50 -5.97, lg TGI -5.54, lg LC50 -5.12), *HCC-2998 colon cancer* (lg GI50 -6.10, lg TGI -5.42, lg LC50 -4.59), *T-47D breast cancer* (lg GI50 - 5.89, lg TGI -5.05, lg LC50 > -4.00), *MG MID* lg GI50-5,59, *Delta*= 0,51.

Соединение IV: *SR leukemia* (lg GI50 -6.70, lg TGI -5.99, lg LC50 -5.07), *HS 578T breast cancer* (lg GI50 -5.92, lg TGI -5.39, lg LC50 -4.48), *MG MID*: lg GI50- 5,41, *Delta*:1,29. Впервые установлено, что исследованные соединения проявляют заметную противоопухолевую активность и являются потенциально перспективными соединения для поиска противоопухолевых препаратов. Высказано предположение, что противоопухолевая активность фосфорилподандов связана с ионофорными свойствами этих соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00991_a).

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО СЕЛЕНИТ-ХЛОРИДА
ВИСМУТА $\text{Bi}_3(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$** Е.С. Кузнецова¹, А.В. Оленев², П.С. Бердонос¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия²ООО "Синус Тета", Москва, Россия

e-mail: kuznetsova.chemmsu@yandex.ru

Сложные селениты металлов привлекли к себе в последнее время пристальное внимание исследователей, вызванное необычностью структур этих фаз, которая обусловлена стереохимической активностью неподеленных электронных пар Se (IV). Эти пары характеризуются достаточно большим объемом, сопоставимым с объемом кислородного аниона, не участвуют в образовании химических связей и поэтому выступают в качестве концевых лигандов, вызывающих образование в структуре различных «пустот», вплоть до формирования слоистых структур. Представляется целесообразным с рассмотренных позиций провести поиск и структурную характеристику фаз, в составе которых будут присутствовать два иона с неподеленной электронной парой, например, наряду с Se^{4+} еще один из катионов Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} и некоторых других.

В настоящей работе сообщается о синтезе нового селенит-хлорида висмута состава $\text{Bi}_3(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$, а также приводятся структурные характеристики данного соединения.

Исходными веществами для синтеза служили BiCl_3 , Bi_2O_3 и SeO_2 , предварительно полученный путем дегидратации селенистой кислоты (98%) в условиях динамического вакуума при температуре 70-80°C с последующей возгонкой в токе смеси осушенного воздуха и диоксида азота. Синтез проводился в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах, которые помещали в отжиговые печи с контролируемым нагреванием. Шихту, содержащую SeO_2 , нагревали до 300°C за 12 часов, затем выдерживали при данной температуре в течение 108 часов. Из реакционной смеси были отобраны кристаллы, пригодные для структурного анализа. Рентгеноструктурный анализ показал, что в данных условиях происходит образование нового вещества — $\text{Bi}_3(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$, кристаллизующегося в пространственной группе $P 2_1/c$ с параметрами элементарной ячейки $a = 21.462(4) \text{ \AA}$, $b = 8.3987(17) \text{ \AA}$, $c = 15.322(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 110.62(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 4$. В структуре $\text{Bi}_3(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$ шесть независимых атомов висмута находятся в окружении атомов кислорода и хлора и образуют сильно искаженные полиэдры $\text{Bi}(1)\text{O}_3\text{Cl}_3$, $\text{Bi}(2)\text{O}_4\text{Cl}_2$, $\text{Bi}(3)\text{O}_4\text{Cl}_3$, $\text{Bi}(4)\text{O}_5\text{Cl}_4$, $\text{Bi}(5)\text{O}_3\text{Cl}_4$, $\text{Bi}(6)\text{O}_4\text{Cl}_2$. Полиэдры соединяются друг с другом через вершины и ребра, образуя трехмерный каркас, содержащий протяженные каналы вдоль направления $[010]$ структуры. Дополнительно висмутовые полиэдры сшиваются атомами селена, которые находятся в окружении трех атомов кислорода, образуя пирамиды SeO_3 . Атомы селена располагаются так, что их электронные пары, по-видимому, направлены в каналы образуемого каркаса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00665-а).

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛОКАЛЬНЫХ СТРУКТУР ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 3:1 И 1:3 ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ 25°C

З.Г. Кузнецова, А.А. Пендин

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Химический факультет,
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: kuznetsova.zina89@gmail.com, pendin@nonel.pu.ru

Концепция сольватационных избытков позволяет по данным о рациональных коэффициентах активности компонентов бинарных жидких растворов рассчитывать «сольватационный избыток» (СИ) одной структурной составляющей раствора над другой в объеме, определяемом радиусом молекулярных корреляций у выбранной центральной частицы [1].

Для растворов 1:1 и 2:2 электролитов выбор базовых структурных единиц однозначен [2], в то время как для 3:1 и 1:3 уже практика табулирования коэффициентов активности реализует трактовку этих электролитов как 1:1 в ряде частных важных случаев [3].

В настоящей работе сопоставляются результаты расчётов СИ как при выборе структурных единиц исключая их дальнейшую фрагментацию, так и продукты их агрегации, если они могут быть доминирующими и почти полностью отражающими аналитический состав раствора. С другой стороны, выбор рассмотренных систем определялся их широким применением в практике, а так же наличием надежных данных по коэффициентам активности этих бинарных систем [4].

Все этапы извлечения из данных о коэффициентах активности величин СИ приводятся в работе для бинарных систем: $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$; $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}(\text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$; $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{HPO}_4$; $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{H}_2\text{O}-\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; $\text{H}_2\text{O}-\text{AlCl}_3$; $\text{H}_2\text{O}-\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$.

Во всех исследованных системах выделены области концентраций электролитов, где величины СИ агрегированных структурных единиц и их фрагментов дают почти совпадающие значения, что и подтверждает их агрегацию реализующуюся в растворе. Выделены также области концентраций, где получаемые результаты плавно различаются по величинам СИ. В рассматриваемых системах обсуждены правила отбора тех структурных элементов, которые бы отражали доминирующие на данном интервале составов агрегаты, содержащие как базовые ионы так и частицы вида $(\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3)$. Определены концентрационные области, в которых в формировании СИ основной вклад дает гидратация ионов и их агрегатов (концентрированные растворы), и области где эффекты гидратации почти не проявляются при формировании СИ в силу того, что вода становится доминирующим по числу частиц компонентом раствора, и ее активность слишком мала отличается от активности чистой воды.

Литература

- [1] А.А. Пендин. Ионные составляющие термодинамических функций растворов. *ЖФХ*. **1994**, 68 (12), 2152-2157.
- [2] А.А. Пендин, З.Г. Кузнецова. Характеристики локальных структур водных растворов сульфатов двухзарядных катионов. *Вестник СПбГУ, Сер.4*, **2013**, 4, 120-125.
- [3] G. Scatchard, R.C. Breckenridge, *J. Phys. Chem.* **1954**, 58, 596.
- [4] Р. Робинсон, Р. Стокс. Растворы электролитов. Под ред. акад. А.Н. Фрумкина. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КАЛЬЦИЯ С АРСЕНАЗО М С ЦЕЛЬЮ ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ В СТАЛИ, СПЛАВАХ И МАТЕРИАЛАХ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

И.И. Кузьмин^{1,2}, Я.И. Щербакова², А.В. Михайлова², Н.П. Кривенкова³

¹Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

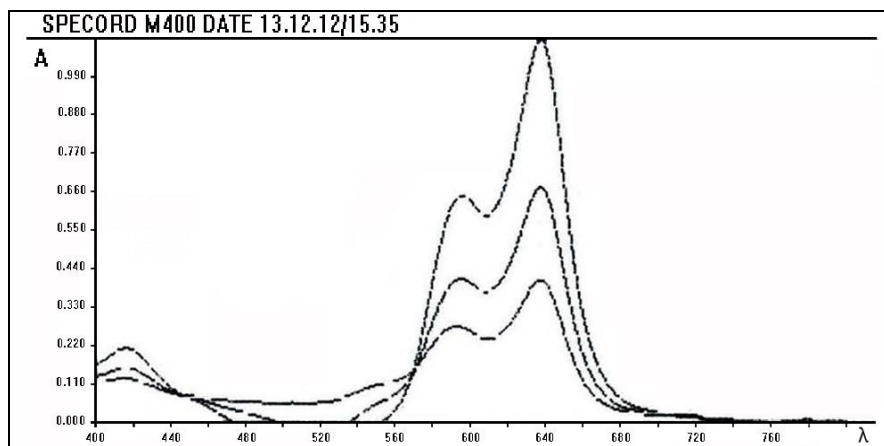
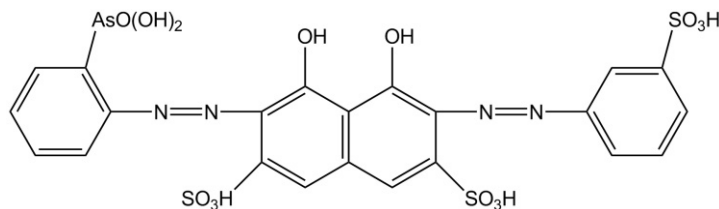
²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва, Россия

³ОАО НПО "ЦНИИТМАШ", Москва, Россия

e-mail: yana.igorevna@list.ru

Раскисление сплавов кальцием в сталеплавильном производстве давно получило широкое распространение. Введение кальция в расплавы способствует изменению формы, размеров и распределению сульфидных и оксидных неметаллических включений, что повышает пластичность материала. До сих пор ориентируются лишь на введенное количество кальция. Поэтому разработка методики определения концентрации остаточного кальция в диапазоне 0.0001-0.004% является актуальной задачей

Цель работы – разработка комбинированного метода определения остаточного кальция в материалах энергетического машиностроения. Учитывая сложный состав анализируемых объектов, разрабатываемый метод включает две стадии: отделение основы металла (макрокомпонентов – железа (основа), марганца 1%, никеля 0.3% и др.) и выбор органического аналитического реагента для образования цветного комплекса с ионами кальция [1]. На рисунке представлена формула выбранного реагента арсеназо М (3-[2-арсонофенил]азо]-4,5-дигидрокси-6-[(3-сульфофенил)азо]-2,7-нафталиндисульфокислота) и спектры его комплексов с кальцием(II). Показано, что это наиболее чувствительный и селективный реагент на ионы кальция.



Литература

[1]. С.Б.Саввин. Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971– 352 с.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТИТАНА(IV) С 2,6-ДИТИОЛ-4-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛОМ И 2(N, N-ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛ)- 4-ХЛОРФЕНОЛОМ

Н.А. Вердизаде¹, К.А. Кулиев¹, У.Б. Абаскулиева¹, Н.Г. Мамедова²

¹Азербайджанский Государственный Педагогический Университет, Баку, Азербайджан

²Высшая военная школа им. Г. Алиева, Баку, Азербайджан

e-mail: Kerim.kuliev.69@mail.ru

Настоящая работа посвящена спектрофотометрическому исследованию разнолигандного комплекса (РЛК) титана с 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенолом (ДТБФ) и 2(N, N-диметиламинометил)-4-хлорфенолом (АФ). Для экстракции РЛК испытаны неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, хлорбен-зол, толуол, ксилол, изобутанол, изопентанол и диэтиловый эфир. Наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,5% титана в виде РЛК. Дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Для образования и экстракции оптимальным является рН 1,8-3,3. Оптимальным условием образования и экстракции этого соединения является $1,04 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $0,92 \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрация ДТБФ и АФ соответственно.

РЛК титана 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 20 минут. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании титана с ДТБФ и АФ наблюдается при 440 нм ($\epsilon = 3,2 \cdot 10^4$). ДТБФ максимально поглощает при 280 нм. Контрастность реакций высока: исходные реагенты почти бесцветны, а комплекс - желтого цвета.

Стехиометрию исследуемого комплекса определяли методами сдвига равновесия и относительного выхода. В составе РЛК на один моль металла приходится по два моля ДТБФ и АФ. Было установлено, что комплексообразующей формой титана является TiO^{2+} . При этом число протонов, вытесняемых им из одной молекулы ДТБФ, оказалось равным 1. Механизм образования РЛК можно представить следующим образом. Ионы титана при взаимодействии с двумя молекулами ДТБФ образуют двухзарядный анионный комплекс, который экстрагируется с двумя молекулами протонированного АФ. Состав экстрагируемого комплекса можно представить формулой $[TiO(ДТБФ)_2](АФН)_2$.

Закон Бера соблюдается в интервале концентрации титана 0,5-12 мкг/см³. Предел обнаружения титана в виде $[TiO(ДТБФ)_2](АФН)_2$ составляет 0,01 мкг/мл.

Установлено, что большие количества щелочных, щелочноземельных, РЗ элементов, РЗЭ, Cl^- , Br^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} и $C_2O_4^{2-}$, небольшие количества тартрат-, хлорид-, сульфат- и молибдат- ионов не мешают определению титана. Мешают нитрит-, нитрат-, фторид-, оксалат- и цитрат ионы. Мешающее влияние Fe(III) устраняли тиогликолевой кислотой, V(IV) – аскорбиновой кислотой, Cu(II) – тиомочевинной, а Mo(VI) и Nb(V) – ортофосфат ионом. Большие количества Fe(III) можно маскировать ортофосфорной кислотой. Цирконий не образует окрашенных комплексов с ДТБФ, однако в его присутствии несколько уменьшается поглощение комплекса титана.

На основе полученных данных разработана экстракционно-фотометрическая методика определения титана в металлическом алюминии ($Ti - 2,4 \cdot 10^{-2}\%$).

**ЭКСТРАКЦИОННОЕ И СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ
РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ С
2,6-ДИТИОЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛОМ И 2-(N,N-ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛ)-4-
БРОМФЕНОЛОМ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА**

К.А. Кулиев

*Азербайджанский Государственный Педагогический Университет, Баку, Азербайджан
e-mail: Kerim.kuliev.69@ mail.ru*

В слабокислой среде медь(II) образует комплекс с 2,6-дитиол-4-метилфенолом (ДТМФ), который не экстрагируется с нейтральными органическими растворителями. Опыты по электромиграции в U-образной трубке и анионному обмену на анионите АВ-17 показали на анионный характер комплекса. При введении в систему 2-(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенола (АФ) наблюдается экстракция этого соединения в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса. Образующийся комплекс хорошо экстрагируется с органическими растворителями. Наилучшими экстрагентами оказались хлороформ дихлорэтан и хлорбензол. При однократной экстракции хлороформом извлекается 98,1 % Cu(II) в виде Cu(II)-ДТМФ-АФ.

Все дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Содержание меди в органической фазе вычисляли после реэкстракции, а в водной фазе – по разности.

Ионы меди при взаимодействии с двумя молекулами ДТМФ образуют двухзарядный анионный комплекс, который экстрагируется с двумя молекулами протонированного АФ.

Максимальное светопоглощение интенсивно окрашенного разнолигандного комплекса коричневого цвета наблюдается при $\lambda=490$ нм. Молярный коэффициент светопоглощения равен $\epsilon_k=4,5 \cdot 10^4$.

Комплекс образуется сразу после смешивания реагентов, однако, максимальная оптическая плотность достигается в течение 10 минут. При слабом нагревании окраска развивается мгновенно. После образования комплекс устойчив более 3 суток. Оптимальным условием образования и экстракции этого соединения является $1,04 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $0,96 \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрация ДТБФ и АФ соответственно. Закон Бера соблюдается в интервале концентрации 0,5-15 мкг/мл. Полное извлечение комплекса происходит при pH=5,0-6,2.

Стехиометрические коэффициенты реакции устанавливали методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия. Соотношение компонентов в молекулах комплекса соответствует Cu(II) : ДТМФ : АФ=1 : 2 : 2. Установлено, что комплексообразующим ионом является Cu^{2+} . Было установлено, что время контактирования фаз достигает в течение 10 минут. После образования комплекс устойчив более 3 суток.

Исследование химико-аналитических и спектрофотометрических характеристик комплекса составили основу для разработки эффективных методик экстракционно-спектрофотометрического определения меди.

Изучены также влияние посторонних ионов на точность определения меди. Мешающее влияние Mo(VI), W(VI), Fe(III), Zr(IV), Nb(V), V(V), Ta(V), Co(II), Ni(II), Ti(IV) устраняли применением экстракции, изменением pH среды или же с помощью маскирующих реагентов.

На основе полученных данных разработаны экстракционно-фотометрическая методика определения меди в сталях различной марки.

COMPLEXING OF ANTIMONY(III) IN HYDROXYCARBOXYLIC WATER SOLUTIONS

D.I. Kulikova

*Kazan National Research Technological University,
Kazan, Russian Federation
e-mail: dkulikova@mail.ru*

The analysis of influence of stibium and ligand complexing agent nature on composition, stehiometry, and stability of forming complexes is necessary for purposeful synthesis of new compounds. But the study of stibium complexing in water solutions of mono-, di-, and tricarboxylic acids, including carboxylic –COOH and hydroxylic –OH family is of particular interest.

Experimental material prepared in research is of great use both for the theory of solutions, and obtaining qualitative galvanic coatings and stibium(III) alloys.

In this research constants of tartaric and citric acid ionization are prepared by means of pH-metric titration in combination with IR-spectroscopy, provided different meanings of ionic power and concentrations of sodium sulphate background electrolyte. An opportunity of specific interaction of tartaric and citric acid water solutions with ions of background electrolyte is analysed.

The identification of the compound and constants in stibium(III) complexes formation in tartaric acid water solutions was put into practice in the pH range 1,5-10,0. The complexing was investigated in the solution containing stibium(III) 0,02 mole/litre, tartaric acid concentration ranging from 0,04 to 0,12 mole/litre. The formation of complex ions of the compound $[SbH_3T]^{2+}$ was observed at pH=2, different hydroxytartaric complexes – at pH 3,0-7,0. The formation of binuclear compound complexes $[Sb_2T_2]^{2+}$ occurred in alkalescent and alkaline solutions.

The studying of complexing in given system by means of water solutions IR-spectroscopy in combination with quantum-chemical calculations allowed to make a conclusion that in acidic and neutral mediums the formation of mononuclear protonated complexes occur due to carboxylic families of tartaric acid; in binuclear stibium(III) complexes where ligand is mostly used tartrat-ions perform the bridge function.

The study of stibium(III) complexing with citric acid was done with the help of pH-metric titration method in combination with mathematical modeling. Solutions including stibium(III) 0,02-0,04 mole/l, and ligand (0,12 - 0,24 mole/l) were prepared for the research, provided metal proportion: ligand 1 to 6 ranged pH 1,5 -12. The formation of monomer $[Sb(H_2L)_2]$ is estimated to occur only in an alkalescent medium. At pH 2,8 - 6,0 binuclear complexes are able to form. If further alkalization is admitted, hydroxycitric complexes having the composition $[Sb_2L_4(OH)_2]^{12-}$, $[Sb_2L_4(OH)_4]^{14-}$ occur.

Thus, with the help of water solution IR-spectroscopy citrate-ion coordination in stibium complexes is investigated in combination with quantum-chemical calculations. By means of quantum-chemical PM3 method the full geometry optimization of complex stibium(III) ions with tartrate and citrate ions was realised.

ИЗУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ P_2O_5 -CaO-MgO

С.А. Курбатова, Т.В. Сафронова, В.И. Путляев, Т.Б. Шаталова, А.В. Кнотько

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: kurbatova.snezhana@yandex.ru

Важным вопросом современной медицины и материаловедения является создание керамических материалов, способных заменить поврежденные участки кости или способствовать их регенерации. Такие материалы должны служить источником минеральных веществ для построения естественной костной ткани. Помимо фосфатов кальция, неорганическая часть кости содержит примеси ионов магния, натрия, калия, фтора, хлора и др. Каждый из этих компонентов играет важную роль в физиологии костной ткани. Так, магний способствует остеогенезу, участвует в процессах адгезии клеток, является важным фактором метаболизма костей, формирования костной матрицы и ее минерализации.

Целью работы стало изучение процессов, протекающих в системе P_2O_5 -CaO-MgO при направленном изменении соотношения Mg/Ca (1:3, 1:1 и 3:1), полученных спеканием компактных заготовок порошков дигидрофосфата кальция и основного карбоната магния.

Исходные порошки смешивали в рассчитанных количествах, используя планетарную мельницу, из подготовленных смесей прессовали объемные образцы (таблетки) и обжигали в течение 2 часов при разных температурах, предполагая, что высокотемпературная обработка будет сопровождаться протеканием гетерогенных реакций. Обжиг проводили в температурном интервале от 700 до 1100°C с шагом 100°C.

По данным термического и рентгенофазового анализа прекурсоров и трех исследуемых порошковых смесей было установлено, что при дезагрегации в ацетоне смесей с соотношением Mg/Ca = 1:1 и 3:1 происходило образование брушита и ньюберита, которые при температуре около 400°C превращались в пирофосфаты кальция и магния. В смеси с соотношением Mg/Ca = 1:3 такая реакция не проходила, вероятно, из-за небольшого количества карбоната магния. Смесь состояла из дигидрофосфата кальция и основного карбоната магния.

По данным РФА после обжига образцов керамики, изготовленных из смеси с соотношением Mg/Ca = 1:3, фазовый состав представлен смешанным пирофосфатом кальция и магния; а также твердым раствором $Ca_xMg_{3-x}(PO_4)_2$. Для двух других образцов – оксидом магния и смешанным ортофосфатом кальция и магния.

Сравнивая керамические свойства материалов после обжига при 1000°C, можно отметить, что по всем показателям (усадка, плотность, прочность) образец с соотношением Mg/Ca = 1:3 превосходит два других, что дает основания для дальнейшей работы по изучению материалов с небольшим содержанием магния.

При исследовании уровня pH при погружении двух образцов (Mg/Ca = 1:3 и 1:1) в дистиллированную воду в течение суток установлено, что первый образец создает чуть кислый pH дистиллята, выравниваемый до нейтрального. Аналогичных условиях второй образец увеличивает его до 11, что может быть связано с гидролизом не прорегировавшего MgO.

Таким образом, применение в медицине перспективно только для полученного указанным способом образца, с небольшим содержанием магния.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 13-08-01056, 12-08-00681; 12-03-01025; 12-08-33125.

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТРОНИДАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С ИОНАМИ d-МЕТАЛЛОВ

А.В. Лепина, К. В. Богатырев

Курский государственный университет, Курск, Россия
e-mail: nas.lepina@yandex.ru

Координационные соединения биометаллов с производными гетероциклических аминов, имидазола сочетают различные виды антимикробной активности. Метронидазол (1-(2-гидроксиэтил)-2-метил-5-нитроимидазол) - изученное антимикробное средство, благодаря наличию в составе донорного атома азота в пятичленном цикле, может выступать в качестве активного лиганда в реакциях комплексообразования с катионами переходных металлов. Состав комплексов метронидазола с катионами d-металлов Me:L – 1:1, в комплексообразовании участвует депротонированная форма соединения ($pK_{\text{ион.}}=2,5$), сайтом связывания служит азот пятичленного цикла [1].

Сложный эфир метронидазола и акридонуксусной кислоты (АУК) обладает антимикробной активностью. Комплексы эфира с катионами Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} получены в водно-этанольном растворе в диапазоне pH от 3,5 до 7,5. Изучение стехиометрии комплексообразования проводили в водно-этанольном растворе методом УФ-спектроскопии. Мольные отношения Me:L - 1:1 в составе комплекса установлены по кривой насыщения, условные константы устойчивости, представленные в таблице 1, определены методом Комаря.

Таблица 1

Условные константы устойчивости для комплексных соединений $P=0,95$, $n=6$

Молекулярная формула	β' комплексов с метронидазолом	β' комплексов с эфиром метронидазола с АУК
MnL	$1,68 \cdot 10^6 \pm 0,7 \cdot 10^6$	$0,27 \cdot 10^5 \pm 0,1 \cdot 10^4$
FeL	$1,84 \cdot 10^6 \pm 0,5 \cdot 10^6$	$0,31 \cdot 10^5 \pm 0,2 \cdot 10^4$
CoL	$2,51 \cdot 10^6 \pm 0,4 \cdot 10^6$	$0,92 \cdot 10^5 \pm 0,4 \cdot 10^4$
NiL	$2,66 \cdot 10^6 \pm 0,7 \cdot 10^6$	$0,98 \cdot 10^5 \pm 0,4 \cdot 10^4$
CuL	$1,27 \cdot 10^7 \pm 0,4 \cdot 10^7$	$1,14 \cdot 10^5 \pm 0,3 \cdot 10^4$
ZnL	$0,67 \cdot 10^7 \pm 0,2 \cdot 10^7$	$0,88 \cdot 10^5 \pm 0,3 \cdot 10^4$

Спектрофотометрически определены условные константы депротонизации эфира, по значениям которых в растворах с различной ионной силой, графической экстраполяцией к нулевой ионной силе, установлена $K_{\text{ион.}}=1,00 \cdot 10^{-2} \pm 0,25 \cdot 10^{-2}$ ($pK=2$). В ИК-спектрах комплексов по сравнению со спектром реагентов наблюдается изменение характера поглощения в области 1200-1300 cm^{-1} . Это дает возможность предположить, что лигандным атомом выступает азот пятичленного цикла метронидазольного фрагмента эфира.

Литература

- [1] A. Bouchoucha. Iron and nickel complexes with heterocyclic ligands. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. **2013**, 1, 1-12.
- [2] К.В. Богатырев, Т.Н. Кудрявцева. Синтез и изучение антимикробной активности новых производных акридонкарбоновых кислот. *Ученые записки: электронный журнал Курского государственного университета*. **2013**, 3 (27), 12-20.

КРИСТАЛЛЫ ДВОЙНЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА, СТРОНЦИЯ, КАДМИЯ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ИСТОЧНИКОВ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ИК ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Н.В. Личкова¹, А.Г. Охримчук², Л.Н. Бутвина²

¹ *Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Московская область, г. Черноголовка, Россия*

² *Научный Центр Волоконной Оптики РАН, Москва, Россия
e-mail: lichkova@iptm.ru*

С целью поиска новых материалов для эффективных источников лазерного излучения средней ИК области спектра в последние 15 лет наряду с халькогенидами и фторидами металлов активно исследуются оптические свойства кристаллов двойных солей на основе галогенидов металлов состава MPb_2Hal_5 ($M - K, Rb$; $Hal - Cl, Br$), легированные ионами РЗЭ. В кристаллах KPb_2Cl_5 при легировании их ионами $Nd(3+)$, $Dy(3+)$, $Er(3+)$ наблюдали генерацию в области 1,06, 2,4 мкм, 4,6 мкм. соответственно. В кристалле $RbPb_2Cl_5$: $Dy(3+)$ впервые на негигроскопичной кристаллической матрице была получена генерация на длине волны 5,5 мкм [1].

В настоящей работе представлен анализ полученных нами результатов исследований по синтезу и выращиванию кристаллов двойных солей на основе галогенидов свинца, стронция и щелочных металлов и твердых растворов на их основе для оценки перспективы использования их для создания источников лазерного излучения ИК области спектра при комнатной температуре [1-3].

Причиной низкой эффективности преобразования энергии накачки в энергию генерации в случае традиционной архитектуры объемного ТТ лазера на основе полученных кристаллов могут быть ростовые дефекты и небольшая возможно допустимая концентрация ионов РЗЭ в них при сохранении высокого оптического качества кристаллов. Для достижения высокой эффективности лазерной генерации в таких матрицах можно использовать волноводную архитектуру. Впервые нами показана возможность создать с помощью фемтосекундного лазерного излучения в объеме кристалла $RbPb_2Cl_5$: $Dy(3+)$ одномодовый волновод на длине волны 5,5 мкм.

Для расширения спектра материалов, которые могут быть предложены для создания источников лазерного излучения, были выращены высокочистые и легированные ионами празеодима и диспрозия кристаллы двойной соли $CsCdBr_3$. ИК спектры поглощения кристаллов получены на Фурье спектрометре FTIR Vector 22. Ранее нами были исследованы оптические свойства таких кристаллов, легированных ионами тербия и тербия с тулием [4]. Была обнаружена люминесценция в диапазоне длин волн 4,4 – 5,6 мкм при комнатной температуре, что свидетельствует о возможности использования кристаллов $CsCdBr_3$ для получения лазерной генерации в среднем ИК диапазоне

Литература

- [1] A.G. Okhrimchuk, L.N. Butvina, E.M. Dianov, et al. *J.Opt.Soc.Am.* **2007**, 24, 2690.
- [2] Н.В. Личкова, В.Н. Загороднев, А.Г. Охримчук, Л.Н. Бутвина, Д.В. Иржак, В.К. Карандашев. *Неорган.матер.*, **2014**, 50, 2, 197- 204.
- [3] Н.В. Личкова, В.Н. Загороднев, А.Г. Охримчук, Л.Н. Бутвина. Тезисы докладов 2-ого Симпозиума и 7-ой Школы молодых ученых «Новые высокочистые материалы», Нижний Новгород, 29-30 октября 2013 года, 109-110.
- [4] A.G. Okhrimchuk, L.N. Butvina, E.M. Dianov, et al. *OSA.TOPICS*, **2003**, v. 83 *Advanced Solid-State Photonics*, Ed.by Zayhowski J.J., 303-308.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА КОМПЛЕКСНОГО ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД, АНАЛИЗА И УТИЛИЗАЦИИ ПОЛУЧЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Е.С. Логинова, В.М. Никольский, А.А. Яковлев

Тверской государственной университет, Тверь, Россия
e-mail: jeniatver@inbox.ru

Тверской государственной университет, является участником технологической платформы "Технологии экологического развития". С целью реализации положений этой платформы мы ставим своей целью разработку способа комплексного экологически чистого обезвреживания и утилизации сточных вод различного происхождения с использованием электрохимического воздействия и разработанных нами экологически безопасных комплексонов, производных янтарной кислоты. Разработка этого способа позволит внести весомый вклад в стратегию платформы по внедрению экологически эффективных российских технологий и обеспечению экологической безопасности.

Основными источниками загрязнения природных вод являются сточные воды гальванических цехов, предприятий горнодобывающей промышленности, черной и цветной металлургии, машиностроительных заводов. Большинство известных способов очистки сточных вод являются дорогостоящими, сложными в исполнении, ориентируются на импортное оборудование и дефицитные реагенты.

Электрохимическим путем удается эффективно очистить сточные воды как от неорганических (например, нитриты, нитраты, цианиды, соединения хрома и т.п.), так и от органических соединений, например, нефтепродуктов (углеводороды, ароматические соединения), производных анилина, фенолов и азокрасителей.

В сточных водах, как правило, содержатся и различные металлы, которые мы предлагаем извлекать из воды в виде комплексов с биологически активными и экологически безопасными комплексонами, производными янтарной кислоты, например, карбоксиметиласпарагиновая кислота (КМАК, X), которую мы получали по схеме:

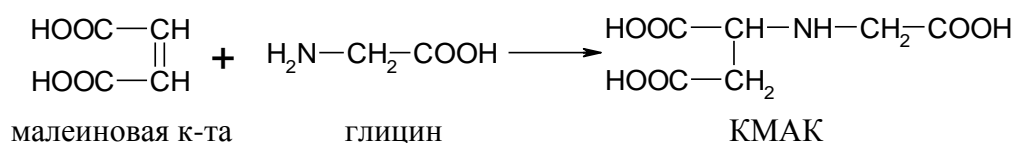


Таблица. Значения термодинамических констант образования комплексов КМАК с некоторыми металлами (I=0; T=25°C)

Комплекс	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
MX ⁻	7,13	8,84	9,91	11,57	12,23	9,76
MX ₂ ⁴⁻	9,71	12,42	13,04	16,09	16,64	13,25
MNX ⁰	11,25	12,62	14,31	15,10	15,98	13,10
M(OH)X ⁻	7,57	8,87	10,63	11,95	14,70	9,60

Удаление загрязняющих веществ из сточных вод позволит уменьшить нагрузку на окружающую среду. Очищенная вода может быть сброшена в естественные водоёмы или систему «Водоканала», а выделенные из сточных вод комплексоны металлов использованы, например, в виде микроэлементных удобрений.

Работа выполнена при поддержке гранта фонда Бортника ("УМНИК").

ФОРМЫ СВЯЗЫВАНИЯ ЗОЛОТА В ХЕМОСОРБЦИОННОЙ СИСТЕМЕ $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_4]_n - [\text{AuCl}_4]^-/2\text{M HCl}$: СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III) И ЗОЛОТА(III)-ЦИНКА

О.В. Лосева¹, Т.А. Родина², А.В. Иванов¹

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

²Амурский государственный университет, г. Благовещенск

e-mail: losevao@rambler.ru

Ранее [1, 2] нами было показано, что взаимодействие биядерного морфолиндитиокарбамата кадмия с растворами хлорида золота(III) различных концентраций приводит к образованию гидратированного золото(III)-кадмиевого гетерополиядерного комплекса состава $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2][\text{CdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ и полиядерного комплекса золота(III) $[\text{Au}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_6][\text{Au}_2\text{Cl}_8][\text{AuCl}_4]$.

В настоящей работе изучено взаимодействие свежесаженного морфолиндитиокарбамата цинка с растворами AuCl_3 в 2M HCl . Установлено, что гетерогенные реакции, протекающие по механизму хемосорбции, сопровождаются образованием гидратированных ионных комплексов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2][\text{ZnCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Молекулярные и кристаллические структуры препаративно выделенных соединений разрешены методом РСА.

В обоих соединениях катионная часть представлена комплексными ионами $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]^+$, в которых комплексообразователь $\text{S,S}'$ -бидентатно координирует по два MfDtc лиганда. Анионная часть комплексов включает Cl^- (**2**) и искаженно-тетраэдрический $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ (**1**).

Структурное упорядочение соединений **1** и **2** на супрамолекулярном уровне осуществляется за счет относительно слабых вторичных взаимодействий $\text{Au} \cdots \text{S}$. Структура **1** включает линейные полимерные цепи, построенные из centrosymmetric комплексных катионов (рис. 1а). В соединении **2** в образовании зигзагообразных полимерных цепей типа $[-\text{B}'-\text{A}'-\text{B}'-\text{C}'-]_n$ принимают участие три типа структурно-неэквивалентных комплексных катионов: centrosymmetric 'A' с атомом Au_1 и 'C' с атомом Au_3 , и неcentrosymmetric 'B' с атомом Au_2 (рис. 1б).

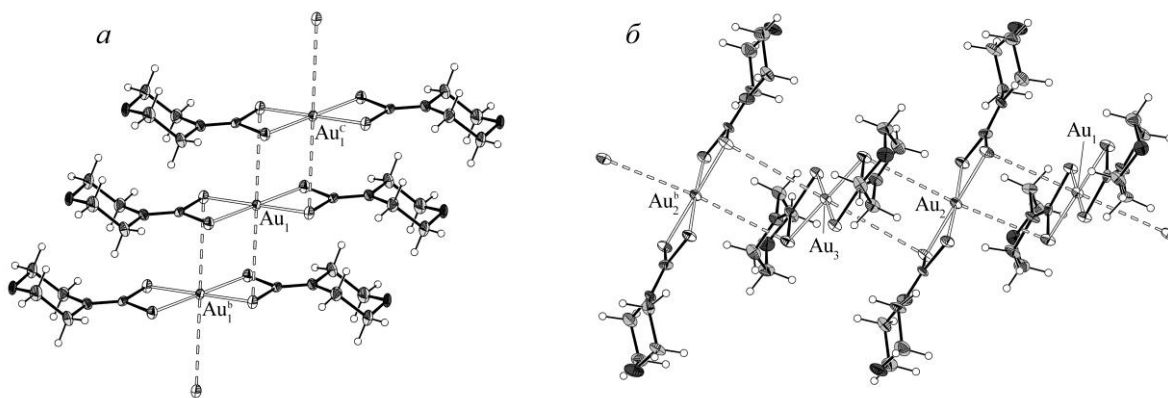


Рис. 1. Фрагмент структуры полимерных цепей **1** (а) и **2** (б).

Литература

[1] Т.А. Родина, О.В. Лосева, А.В. Герасименко, А.В. Иванов. *Журн. неорган. химии*. **2013**, 9, 1233-1241.

[2] Т.А. Родина, О.В. Лосева, А.В. Иванов, А.В. Герасименко, В.И. Сергиенко, А.С. Заева, Е.В. Корнеева. *Коорд. химия*. **2013**, 10, 584-593.

ФОРМЫ СВЯЗЫВАНИЯ ЗОЛОТА В СИСТЕМЕ [VO(EDTC)₂ – AuCl₃]

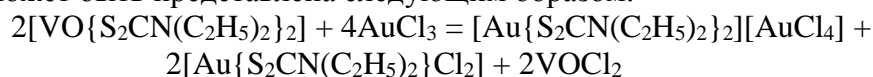
И.А. Луценко¹, Г.В. Огилько²

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

²Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия
e-mail: irinalu05@rambler.ru

Проблема переработки различных техногенных отходов, в том числе технологических растворов, содержащих драгоценные металлы в низких концентрациях, до настоящего времени остается актуальной. С этой точки зрения наиболее эффективным методом извлечения и концентрирования драгметаллов из растворов является сорбция (хемосорбция).

В представляемой работе изучено взаимодействие свежесозданного диэтилдитиокарбамата оксованадия(IV), [VO{S₂CN(C₂H₅)₂]₂] (VO(EDtc)₂, хемосорбент) с растворами AuCl₃ в 2М HCl, содержащими 48–64 мг золота, установлена его сорбционная ёмкость. Гетерогенная реакция связывания золота(III), включающая хемосорбцию и ионный обмен, может быть представлена следующим образом:



При контакте с растворами хлорида золота(III) серый осадок хемосорбента с течением времени изменяет цвет на ярко-желтый, что свидетельствует о связывании золота и образовании в рассматриваемой хемосорбционной системе новых соединений. В качестве последних были препаративно выделены: ионный комплекс **I** состава [Au{S₂CN(C₂H₅)₂]₂][AuCl₄] и разнолигандный комплекс **II**, [Au{S₂CN(C₂H₅)₂}Cl₂]. Структурная самоорганизация полученных комплексов на супрамолекулярном уровне, определяющую роль в которой играют вторичные взаимодействия: Au...S и Au...Cl (3.365 Å и 3.786 Å) для **I** и Au...S (3.65 Å) для **II**, приводит к формированию бесконечных полимерных цепей двух типов (рис. 1).

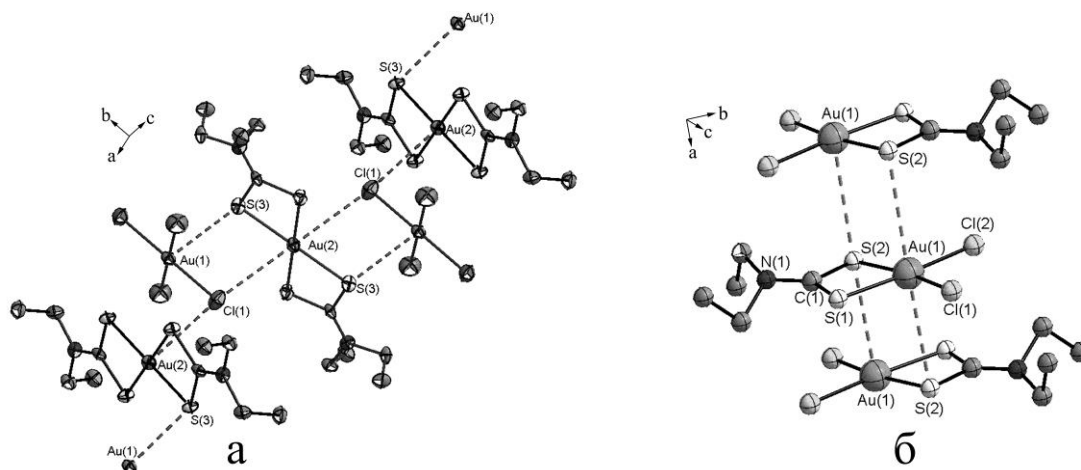


Рисунок 1 – Формирование полимерных цепей а - [Au{S₂CN(C₂H₅)₂]₂][AuCl₄]; б - [Au{S₂CN(C₂H₅)₂}Cl₂]

Для установления условий регенерации связанного золота термическое поведение соединений **I** и **II** было исследовано методом синхронного термического анализа, по результатам которого показано, что в обоих случаях конечным продуктом термоллиза является восстановленное металлическое золото.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ Sn(IV)–ГЛИКОЛЬ

Веретенникова Е.А., Воробьёва Т.Н., Мальтанова А.М.

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь**e-mail: vivian88.88@mail.ru*

Известно, что молекулы гликолей (G) способны образовывать комплексные соединения с ионами металлов. Хелатные комплексы типа $M(Eg)^{n+}$ формируются за счёт донорно-акцепторного взаимодействия между атомами кислорода гидроксильных групп и ионами металла [1, 2]. Комплексообразование обуславливает способность G экстрагировать и растворять соединения металлов, а также возможность использовать электролиты на основе G для осаждения металлических покрытий. Преимущества этих электролитов по сравнению с водными заключаются в отсутствии выделения водорода наряду с восстановлением металла, в сближении электродных потенциалов металлов, их совместном восстановлении и получении сплавов с регулируемым составом [3]. В литературе отсутствуют сведения о возможности образования и составе комплексных соединений этиленгликоля (EG) и пропиленгликоля (PG) с соединениями Sn(IV).

В данной работе методом ИК-спектроскопии изучено взаимодействие $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ с EG и PG. ИК-спектры индивидуальных EG и PG, а также растворов $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ на их основе снимали на спектрометре AVATAR 330 (ThermoNicolet) в области $400 \div 4000 \text{ см}^{-1}$.

Определено, что при растворении $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ в EG и PG уменьшается интенсивность полосы $3570\text{--}3480 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об ослаблении межмолекулярного взаимодействия в G. Увеличивается интенсивность поглощения в области $3450\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$, что может быть обусловлено появлением мостиковых связей $OH \dots O$ в $SnO_2 \cdot nH_2O$ [4]. Растворение $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ в G вызывает небольшие (на $1\text{--}6 \text{ см}^{-1}$) сдвиги пиков при 2950 и 2881 см^{-1} в случае EG или 2933 и 2880 см^{-1} в случае PG, принадлежащих CH_2 , в область больших энергий, что по данным [2] может быть обусловлено взаимодействием молекул G с ионами металла с образованием сольватов.

Пики при 1654 и 1631 см^{-1} , отнесенные к деформационным колебаниям NOH в молекулах остаточной воды, имеющейся в гигроскопичных G, сдвигаются на $16\text{--}21 \text{ см}^{-1}$ в область меньших волновых чисел, что свидетельствует об изменении химического окружения молекул воды, возможно, в результате появления комплексных соединений с ионами Sn(IV). Пики при 1092 и 1081 см^{-1} , принадлежащие колебаниям CH_2 , и при 1045 и 1052 см^{-1} , отнесенные к колебаниям CO в спектрах EG и PG соответственно, сдвигаются на $6\text{--}12 \text{ см}^{-1}$ в область меньших частот, что также наблюдалось авторами работы [2] при образовании бидентатных комплексов EG с галогенидами двухвалентных металлов.

Наиболее заметные изменения в спектрах наблюдаются в области $680\text{--}400 \text{ см}^{-1}$, где появляется новая широкая и интенсивная полоса с рядом пиков, которые могут быть отнесены к колебаниям $OSnO$, $Sn(OH)_4$, а также SnO . Появление полосы поглощения при $470\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ согласно данным [2] обусловлено образованием комплексов $M(EG)_2Cl_2$.

Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют, что при растворении $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ в EG или PG образуются бидентатные комплексные соединения типа $SnCl_2G(H_2O)_2^{2+}$.

Литература

- [1] О.Ю. Сытник, А.П. Красноперова, Ю.Н. Суров, Г.Д. Юхно, Л.Т. Лебедева. *Вісник Харківського нац. ун-ту. Сер. хім.* **2005**, 669, 13(36), 56–60.
- [2] D. Knetsch, W.L. Groeneveld. *Inorg. Chim. Acta.* **1973**, 7, 1, 81–87.
- [3] Н.М. Maltanova, О.Н. Vrublevskaya, Т.Н. Vorobyova. *Metal Finishing.* **2013**, 111, 6, 28–34.
- [4] D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz. *Catalysis Today.* **2001**, 70, 139–154.

СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА ТИПА ГАРМОТОМА

Г. А. Мамедова

*Нахчыванское Отделение Национальной Академии Наук Азербайджана Институт
Природных Ресурсов, Нахчывань, Азербайджан
e-mail: chinashka89@yahoo.com*

Гармотом не нашел практического применения и представляет интерес как аналог природного минерала. Этот цеолит из группы филлипсита имеет схожую с ним структуру, они различаются общей симметрией и химическим составом.

Нами впервые осуществлен синтез гармотома на основе галлуазита (Г) - оксида бария (BaO) – обсидиана (Об).

Эксперименты по гидротермальному синтезу цеолита-гармотома проводили в автоклавах типа «Мори» объемом 20 см^3 , при температуре 150°C и концентрации термального раствора NH_4OH 2 N, коэффициент заполнения автоклавов $F = 0.8$ в течение 5 суток. Соотношение исходных компонентов Г: BaO :Об=1:2:2.

Фазовый и химический состав полученного продукта определяли рентгенографическим (ДРОН-3,5; CuK_α – излучение, Ni- фильтр), термографическим (дериватограф Q-1500D) и рентгеноспектральным (СРМ-18) методами анализа.

Рентгенофазовым и рентгеноспектральным методами анализа установлено, что в результате гидротермального синтеза полученный продукт является цеолитом типа гармотома. Этот цеолит кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами $a = \text{Å}$ [1].

Методом термографического анализа установлена область дегидратации, содержание воды и термостабильность гармотома. Цеолитный характер полученного образца установлен вычислением кислородного объема (V_0), изучением дегидратационной и регидратационной, а также катионообменной способности.

Кислородный объем V_0 (объема на одну молекулу кислорода в Å) вычислен по ниже представленной формуле [2]:

$$V_0 = \frac{V_m}{2p + q},$$

где V_m – абсолютный молекулярный объем, $2p$ – число молекул кислорода в алюмосиликатном каркасе, q – число молекул кислорода в воде, находящейся в пустотах каркаса.

Кислородный объем для цеолитов приблизительно составляет $21,66 \text{ Å}$. Вычисленное нами значение кислородного объема V_0 составляет $21,50 \text{ Å}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF/GAM-1-2011-2(4)-26/20/4.

Литература

[1] Д. Брек. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976, 781 с.

[2] Х.С. Мамедов, Г.О. Гасимов. Кислородный объем и содержание воды в цеолитах. *Азерб. хим. журн.* 1973, 4, 118.

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НИКЕЛЯ(II) С 2,2',3,4-ТЕТРАГИДРОКСИ-3'-
СУЛЬФО-5-НИТРОАЗОБЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОННЫХ
ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Р.А. Алиева, Г.Г. Назарова, Ф.С. Алиева, В.И. Марданова, Ф.М. Чырагов

Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан

e-mail: Vusala_chem@mail.ru

Исследовано взаимодействие никеля(II) с 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5-нитроабензолом (ТСНАБ) в присутствии катионных поверхностно активных веществ(КПАВ)– хлорид цетилпиридиния (ЦПСI), бромид цетилпиридиния (ЦПBr), бромид цетилтриметиламмония (ЦТМАBr) нами установлено, что водный раствор ТСНАБ при pH 4 имеет полосу поглощения с максимумом ($\lambda=421$ нм). В этих условиях он образует комплекс с никелем(II) (максимум поглощения при 459 нм). Исследование полученного комплекса в присутствии КПАВ в широком интервале pH показало, что под влиянием КПАВ образуются разнолигандные комплексы Ni(II)-R-ЦПСI, Ni(II)-R-ЦПBr, Ni(II)-R-ЦТМАBr максимальным светопоглощением 467 нм, 471 нм, 473 нм, соответственно. Изучение зависимости оптической плотности от pH раствора показало, что при взаимодействии с КПАВ оптимальные условия комплексообразования сдвигаются в кислую среду pH 2-3. Окраска реагента и комплексов зависит от pH среды, поэтому, спектры поглощения при комплексообразовании изучали на фоне контрольного опыта R+ПАВ. Для выбора оптимальных условий изучено влияние концентрации реагирующих веществ, температуры и влияние времени на образование бинарных и разнолигандных комплексов.

Выход комплекса Ni(II)-R максимален при концентрации $8 \cdot 10^{-3}$ M R, Ni(II)-R-ЦПСI при $8 \cdot 10^{-5}$ M R и 10^{-4} M ЦПСI, Ni(II)-R-ЦПBr при $8 \cdot 10^{-5}$ M R и $4,6 \cdot 10^{-4}$ M ЦПBr, Ni(II)-R-ЦТМАBr $8 \cdot 10^{-5}$ M R и $4,8 \cdot 10^{-4}$ M ЦТМАBr. Все комплексы образуются сразу после смешивания растворов компонентов и различаются устойчивостью.

Соотношение компонентов в составе образующихся комплексов установлены методами изолярических серий, относительного выхода, Старика-Барбанелия и сдвига равновесия. Все методы показали, что соотношение компонентов Ni(II)-R в бинарных комплексах равно 1:2, а в разнолигандных комплексах N(II)-R-КПАВ=1:2:2.

Молярные коэффициенты светопоглощения, интервал линейности градуированного графика для определения никеля(II), а также другие аналитические характеристики реагентов даны в таблице.1.

Изучение влияния посторонних ионов на определение N(II) в виде бинарных и разнолигандных компонентов показало, что в присутствии ПАВ увеличивается избирательности реакций.

Таблица 1. Основные характеристики комплексов никеля(II)

Комплекс	pH _{опт}	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	ϵ	Соотношение Присутствии M:R	Интервал линей. град. график мкг/мл
Ni-R	4	459	16000	1:2	0,12-2,32
Ni-R-ЦПСI	3	467	18600	1:2:2	0,12-2,32
Ni-R-ЦПBr	2	471	20500	1:2:2	0,07-2,32
Ni-R-ЦТМАBr	2	472	21200	1:2:2	0,07-2,32

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГЕРМАНИЯ(IV) С 2,3,4-ТРИОКСИ-4-СУЛЬФОАЗОБЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВС.Р. Марданова¹, Р.А. Алиева², Г.И. Байрамов², Е.И. Мамедов¹, Ф.М. Чырагов²¹Гянджинский Государственный Университет²Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджанe-mail: ciraqov@mail.ru

Ранее нами было изучено комплексообразование германия (IV) с азопроизводными пирогаллола в присутствии и отсутствии третьего компонента. Как продолжение этих работ в настоящем исследовании было изучено комплексообразование германия с 2,3,4-триокси-4-сульфоазобензолом в присутствии хлорида цетилпиридиния (ЦПСl), бромиды цетилпиридиния (ЦПBr), бромиды цетилтриметиламмония (ЦТМАBr). Установлено, что при введении катионных поверхностно-активных веществ оптимальное светопоглощение смещается в длинноволновую область спектра. Соотношение реагирующих компонентов установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий. Вычислены молярные коэффициенты поглощения компонентов методом кривых насыщения, установлены интервалы соблюдения закона Бера, изучена избирательность реакций.

Основные фотометрические характеристики компонентов Ge(IV)

Реагент	pH	λ_{max}	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	Подчинение з.Бера	Соотношение компонентов
R	4	427	17,2	0,29-2,92	1:2
R-ЦПСl	2	462	19,1	0,29-2,92	1:2:2
R-ЦПBr	1	467	20,6	0,29-2,92	1:2:2
R-ЦТМАBr	1	470	21,6	0,29-2,92	1:2:2

ПРИМЕНЕНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

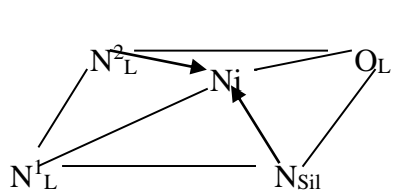
П.А. Маслаков, И.Г. Первова, Т.И. Маслакова, А.В. Желновач

Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия
e-mail: biosphera@usfeu.ru

Необходимость выбора корректного метода для оценки геометрических и энергетических параметров систем, импрегнированных на твердой фазе сорбента, способствует актуализации использования квантово-химического моделирования для оценки строения иммобилизованных металлокомплексов. Ранее [1] методом ЭПР была сделана попытка установить структуру формазанатов меди(II), иммобилизованных на анионит АН-18, однако применение данного метода требует особых условий синтеза комплексов, при этом скорость и точность расчетов невысоки. В данной работе для установления структуры иммобилизованных на твердофазную матрицу металлокомплексов был применен метод РМ-6, реализованный в программной версии GAUSSIAN-09 (Rev 09W).

Наличие аминогрупп (0.4 ммоль/г) в силикагеле ДИАКОРБ-250-Амин позволяет закрепить на его поверхности 1-(2-гидрокси-4-сульфо(нитро)фенил)- и 1-(4-сульфо(нитро)фенил)бензазолформазаны по ионному механизму за счет сил электростатического взаимодействия. При взаимодействии синтезированных твердофазных реагентных индикаторных систем (ТРИС) с ионами токсичных металлов (Ni(II), Hg(II), Cu(II), Zn(II)) наблюдаются контрастные цветовые переходы (батохромное смещение составляет 60-200 нм). Однако максимумы поглощения комплексных соединений (ВКС) металлов, сформированных в растворе и на силикагеле, не совпадают: в основном, наблюдается повышение окраски полученных ВКС на ТРИС по сравнению с соответствующими ВКС, реализованными в растворе ($\Delta\lambda = 25-45$ нм).

Наблюдаемое изменение спектральных характеристик указывает на отличие в составе и структуре исследуемых комплексов, в формировании координационного узла металлов которых могут участвовать как координирующие атомы самого лиганда, так и свободные группировки силикагеля. На примере ВКС никеля(II), полученного на основе ТРИС с импрегнированным 1-(2-гидрокси-4-сульфофенил)-3-метил-(бензтиазол-2-ил)формазаном, с помощью полуэмпирического метода РМ6 была построена модель координационного узла металла.



Связь	Длина связи	Угол	Величина угла
Ni-O	1.918	O _L -Ni-N _{SiL}	112.01
Ni-N _{SiL}	1.810	N _{SiL} -Ni-N ¹ _L	167.71
Ni-N ¹ _L	1.905	O _L -Ni-N ² _L	103.28
Ni-N ² _L	1.930	N ² _L -Ni-N ¹ _L	75.58

Показано, что координационный узел Ni|N₃O| формируется за счет двух атомов азота и кислорода формазанового лиганда, а также азота аминогруппы силикагеля и имеет псевдотетраэдрическую структуру.

Литература

[1] Г.П. Вишневская, Е.Н. Фролова, И.Т. Первова, Г.Н. Липунова, И.Н. Липунов, Л.С. Молочников. *Структура и динамика молекулярных систем*. 2003, 10, 190-195.

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИГАЛАКТУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ С НЕКОТОРЫМИ БИОМЕТАЛЛАМИ

С.Т. Минзанова¹, В.Г. Штырлин², А.Н. Ильин², А.А. Крутиков², В.Ф. Миронов¹,
О.В. Цапаева¹, Л.Г. Миронова¹

¹Казанский федеральный университет, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН, Казань, Россия

e-mail: minzanova@iopc.ru

Комплексы пектиновых полисахаридов с рядом биометаллов представляют значительный интерес в качестве препаратов для нормализации металл-лигандного гомеостаза, потенциально пригодных для лечения людей и животных.

В настоящей работе по результатам математического моделирования данных метода потенциометрии на ион-селективных электродах фирмы Metrohm определены термодинамические параметры равновесий ассоциации полигалактуроновой кислоты с ионами Na^+ , Ca^{2+} и Cu^{2+} при их индивидуальном или совместном присутствии на различных солевых фонах. Для расчета микроскопических констант связывания ионов металлов с полигалактуроновой кислотой ($k_{as,i}$) и числа центров связывания ионов металлов с макромолекулой (n_i) была создана специальная программа, написанная в среде MATLAB. Эта программа позволяет моделировать экспериментальные зависимости среднего числа молей ионов металла, связанных с одним молекул макромолекулы (ν), от измеряемой равновесной концентрации иона металла.

Установлено, что только в полигалактуронате натрия имеются два типа центров связывания, причем второй из них характеризуется на три порядка меньшей константой связывания, чем первый, и проявляется только при высоком значении pH (8.0). Этот факт объясняется повышением степени депротонирования полигалактуроната при pH 8.0, что усиливает электростатические взаимодействия его с катионами металлов. Эффект усиления ассоциации катиона с ростом pH ярко проявляется для процесса связывания Ca^{2+} в тройном полигалактуронате натрия, кальция, особенно при pH 8.9, когда степень депротонирования полигалактуроната становится большой. При понижении pH до ~7 константа связывания Ca^{2+} в полигалактуронате натрия, кальция уменьшается почти до значения $k_{as,i}$ для ассоциации Na^+ в бинарном полигалактуронате натрия. Этот факт явно указывает на конкуренцию между ионами Na^+ и Ca^{2+} за связывание с лигандом в нейтральной среде в указанной тройной системе. Связывание меди(II) с полигалактуронатом при pH >5 практически полное, и в этих условиях определить константу ассоциации Cu^{2+} методом ионометрии на медь-селективном электроде не представляется возможным. Оценить $k_{as,i}$ для меди(II) в тройном полигалактуронате натрия, меди(II) удалось только при pH 4.1. Полученное значение $k_{as,i}$ даже при этой величине pH является наивысшим среди всех исследованных ионов. Однако число центров связывания с лигандом для ионов Ca^{2+} и Cu^{2+} в соответствующих тройных системах оказывается практически одинаковым, $n_i = 10.5-11.0$. В четверном полигалактуронате натрия, кальция, меди(II) число центров связывания ионов Ca^{2+} понижается до ~5, но константа их связывания возрастает по сравнению с тройным полигалактуронатом натрия, кальция при одинаковых значениях pH. Этот факт указывает не только на конкуренцию между ионами Ca^{2+} и Cu^{2+} , но и на кооперативность их взаимодействия. Вероятно, связывание меди(II) задает конформацию лиганда, наиболее благоприятную для ассоциации Ca^{2+} .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-00046).

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Т.В. Михайловская, В.М. Никольский

ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», Тверь, Россия

e-mail: tatyana-trofimova-1992@mail.ru

Сегодня подавляющее большинство комплексонных препаратов базируется на использовании этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и ее солей [1]. Ученые свидетельствуют, что ЭДТА накапливается в мировом океане и вызывает растворение отложений токсичных металлов с переходом их в раствор в виде стабильных и часто липидорастворимых комплексонатов, что приводит к отравлению планктона, рыб, птиц и высших животных.

Целью работы является создание инновационных биопрепаратов на основе экологически безопасных комплексонатов как альтернативы комплексонатам на основе ЭДТА и испытание полученных экспериментальных образцов созданных биопрепаратов.

Комплексоны, производные янтарной кислоты (КПЯК), являются экологически безопасными биологически активными соединениями, а комплексонаты микроэлементов, созданием и анализом которых мы занимаемся [2], проявляют ростостимулирующую активность [3,4].

Мы предлагаем новые мощные биопрепараты точечного (обработка семян) и кратковременного воздействия. Предлагаемые соединения не только эффективно выполняют свою роль транспортного средства биометаллов растению, но и на свету или в условиях естественного сброса быстро разлагаются на составляющие их аминокислоты, не сдвигая экологического равновесия.

Нами исследована способность КПЯК к деструкции под действием УФ излучения, а также методами ИК спектроскопии и тонкослойной бумажной хроматографии изучен качественный состав продуктов их первичной деструкции [5]. Показано, что КПЯК под воздействием УФ-излучения разлагаются значительно легче этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУК), с образованием продуктов, подвергающихся в природных условиях биологической утилизации. Предложенная агробиотехнология позволяет получить продукты здорового питания и высококачественные пищевые ингредиенты без нарушения экологического равновесия.

Работа выполнена при поддержке фонда Бортника по программе УМНИК-2013.

Литература

- [1] Патент РФ №2269893, 2006. Применение динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б) в качестве стимулятора роста растений и способ его использования / Верещагин А.Л., Цой Т.Л., Прищенко Ю.Е. и др.
- [2] Спектрофотометрическое определение кобальта с помощью комплексонатов: Ноу-хау 01–027–2012/ Трофимова Т.В., Никольский В.М. Заявл. 15.09.12; зарег. 22.11.2012.
- [3] Патент РФ №2399183, 2010. Способ предпосевной обработки семян / Никольский В.М., Смирнова Т.И., Светогоров Ю.Е., Халяпина Я.М., Толкачева Л.Н.
- [4] Патент РФ №134732, 2013. Устройство для замачивания семян / Трофимова Т.В., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Симонова М.В.
- [5] Т.И. Смирнова, Я.М. Халяпина, В.М. Никольский, С.Д. Хижняк, Т.В. Трофимова, П.М. Пахомов. Деструкция комплексонатов, производных янтарной кислоты, под действием УФ излучения. *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*. 2013, 15, 47-55.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА(III) С п-АМИНОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ

Р.А. Алиева, А.Ю. Абиева, Х.Д. Нагиев, Г.Р. Мугалова, У.А. Гюллярли

*Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан**e-mail: xalil-71@rambler.ru*

Исследовано комплексообразование железа(III) с п-аминосалициловой кислотой (R_1) в присутствии и в отсутствии анионного поверхностно-активного вещества – додецилсульфата натрия (R_2). Железо(III) в кислой среде при pH 1,0-6,0, с п-аминосалициловой кислотой образует окрашенный комплекс с максимальным светопоглощением при 420 нм. Изучение зависимости оптической плотности от pH раствора показало, что выход комплекса Fe(III)- R_1 максимален при pH 3,0-3,4. Для полного связывания ионов железа(III) в комплекс необходим $3,0 \cdot 10^{-4}$ М раствор п-аминосалициловой кислоты и его 3,0-6,0 – кратные молярные избытки не влияют на оптическую плотность комплекса. В присутствии додецилсульфата натрия образуется разнолигандный комплекс Fe(III)- R_1 - R_2 , при этом наблюдается батохромный сдвиг в спектре поглощения. Максимальное поглощение разнолигандного комплекса Fe(III)- R_1 - R_2 наблюдается при $\lambda=470$ нм и pH 3,5-4,0. Изучение влияния концентрации реагирующих веществ на комплексообразования показало, что выход разнолигандного комплекса максимален при концентрации $2,5 \cdot 10^{-4}$ М п-аминосалициловой кислоты и $3,0 \cdot 10^{-4}$ М додецилсульфата натрия. Оптическая плотность раствора комплекса остается постоянной при 2,5-8,0 – кратных молярных избытках п-аминосалициловой кислоты и 3,5-10,0 – кратных молярных избытках додецилсульфата натрия. Оба комплекса железа(III) образуются сразу после смешивания растворов компонентов и различаются устойчивостью. Так, если бинарный комплекс Fe(III)- R_1 устойчив в течение 2 часов и при нагревании до 50°C, то разнолигандный комплекс Fe(III)- R_1 - R_2 устойчив в течение более суток и при нагревании до 80°C.

Соотношение реагирующих компонентов в составе образующихся окрашенных комплексов установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий. Результаты всех методов показали, что в бинарном комплексе соотношение Fe(III): R_1 равно 1:2, а в разнолигандном комплексе Fe(III): R_1 : R_2 – 1:2:2. Определено число протонов, вытесняющихся при комплексообразовании, и подтверждено указанное соотношение компонентов в комплексах. По методу пересечения кривых определены стехиометрия и константа устойчивости бинарного комплекса Fe(III)- R_1 . Результаты, полученные указанными методами, подтверждены при определении стехиометрии и найдено, что $\lg\beta=8,13\pm 0,16$. Учитывая молярное соотношение компонентов в разнолигандном комплексе Fe(III)- R_1 - R_2 , определена его константа устойчивости. Установлено, что в присутствии додецилсульфата натрия примерно на три порядка, увеличивается константа устойчивости комплекса: $\lg\beta(\text{Fe}-R_1-R_2)=11,47\pm 0,25$.

Градуировочный график линеен в диапазоне концентрации железа(III) 1,12-5,60 мкг/мл и 0,56-6,72 мкг/мл для комплексов Fe(III)- R_1 и Fe(III)- R_1 - R_2 соответственно. Молярные коэффициенты светопоглощения комплексов Fe(III)- R_1 и Fe(III)- R_1 - R_2 при λ_{\max} соответственно равны $(3,25\pm 0,07) \cdot 10^3$ и $(5,25\pm 0,10) \cdot 10^3$. Изучение влияния посторонних ионов на определение железа(III) в виде бинарного и разнолигандного комплексов показало, что в присутствии додецилсульфата натрия значительно увеличивается избирательность реакции. Разработана методика фотометрического определения железа в виде разнолигандного комплекса в стандартных образцах.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ПРОИЗВОДНЫМИ АЗОПИРАЗОЛОНА-5

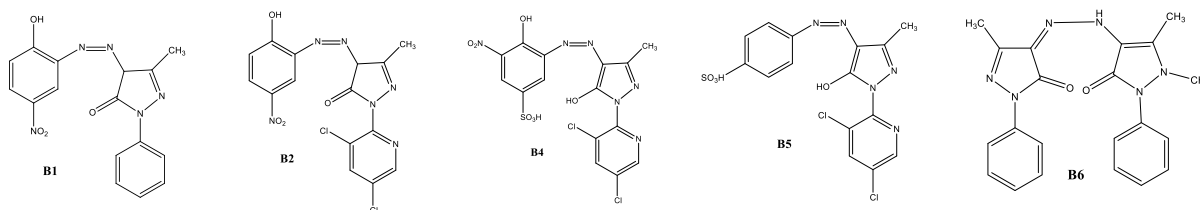
Ван Нгуен¹, П.В. Страшнов², О.В. Ковальчукова¹

¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

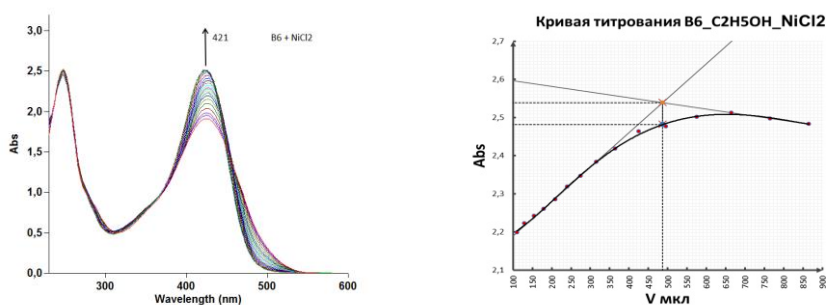
²Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия

e-mail: nguenvan@msu@mail.ru

Нами были изучены процессы комплексообразования в водно-этанольных растворах катионов s-, p-, d- и f-металлов (Al, Ba, Cd, Ce, Co, Cu, Er, Eu, Fe, Gd, La, Mn, Nd, Ni, Pb, Pr, Tb, Y, Yb, Zn) с гетероциклическими производными азопиразолона-5:

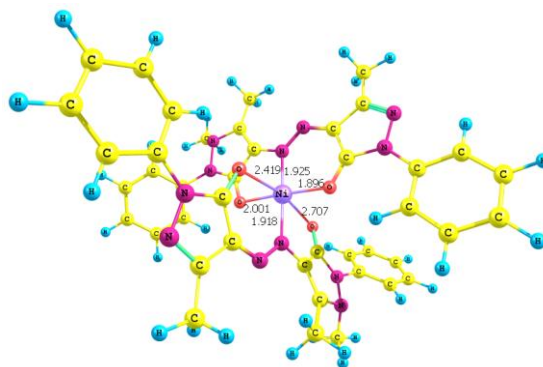


Показано, что в процессе спектрофотометрического титрования растворов органических молекул растворами солей металлов наблюдаются смещения лигандных полос поглощения в электронных спектрах, которые связаны с процессами комплексообразования:



По результатам титрования построены кривые насыщения и рассчитаны составы комплексов и константы образования.

На примере пиразолилазопиразолона проведено квантово-химическое моделирование процесса комплексообразования.



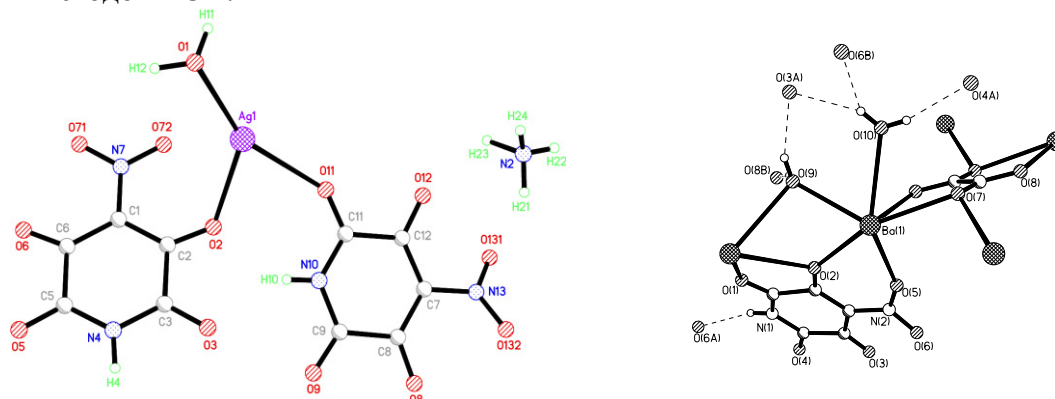
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-00003-а).

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 2,3,5,6-ТЕТРАОКСО-4-НИТРОПИРИДИНАТ АНИОНА С МЕТАЛЛАМИНгуен Динь До¹, О.В. Ковальчукова², В.С.Сергиенко³, Конг Тиен Зунг¹¹*Hanoi University of Mining and Geology, Hanoi, Vietnam*²*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*³*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*e-mail: dondchem@gmail.com

Ранее было показано, что анионы 2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридина (HL) не вытесняют воду из внутренней сферы гексааквакатионов d-металлов при комнатной температуре и участвуют в координации в качестве внешнесферных ионов [1]. Спектральной характеристикой внешнесферного характера анионов HL⁻ является сохранение полос валентных колебаний карбонильных групп в ИК спектрах соединений.

В то же время показано, что такие катионы металлов как барий, серебро и РЗЭ образуют комплексные соединения с HL⁻ состава NH₄[Ag(HL)₂H₂O]; [Ba(HL)(H₂O)₂C₂O₄]; Ln(HL)₃·3H₂O (Ln = Pr; Sm; Eu; Er; Ho). ИК спектры этих соединений характеризуются смещением полос валентных колебаний карбонильных и нитрогрупп органических анионов по сравнению с исходным NH₄HL, что указывает на их координацию металлами.

Комплексные соединения серебра и бария были выделены в виде монокристаллов и изучены методом РСА:



HL в этих соединениях имеет разный тип координации. В комплексе с серебром органические анионы представляют собой мостиковые лиганды, координированные через атомы кислорода карбонильных групп нитро-β-дикетонного и амидного фрагментов, находящихся в пара-положении друг к другу (μ-1,4 координация). В результате образуются полимерные цепи. Образование координационных связей не приводит к существенному изменению расстояний CO, которые равны 1,224(3)/1,220(3) Å для нитро-β-дикетонного фрагмента и 1,210(4)/1,215(4) Å для амидного фрагмента. В случае бариевого комплекса HL входит в состав комплекса в качестве μ-1,2,3 бис(бидентатного) мостикового лиганда с участием в координации атома кислорода O1 амидного фрагмента (2,889(3) Å), атома кислорода O2 нитро-β-дикарбонильного фрагмента (бифуркатная связь с расстояниями BaO 2,931(3) и 2,978(3) Å), а также атомом кислорода O5 нитрогруппы (2,914 Å). Образование бифуркатной координационной связи атомом кислорода карбонильной группы приводит к увеличению расстояния CO.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №10-03-00003-а).

Литература

[1] О.В. Ковальчукова, А.И. Сташ, Динь До Нгуен, С.Б. Страшнова, В.К. Бельский. *Коорд. Хим.* **2013**, 39, 136-140.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КООРДИНАЦИОННОГО МЕТАЛЛОПОЛИМЕРА НИТРАТА СКАНДИЯ(III) С 4,4,10,10-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,7,9-ТЕТРААЗОСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8-ДИОНОМ

Е.Е. Нетреба

Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
e-mail: evgtnu@gmail.com

В последнее время бициклическая бисмочевина спирокарбон (Sk) вызывает интерес у исследователей различных сфер. Spiroкарбон или 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион содержит 6 гетероатомов (рис.1), и обладает рядом ценных биологических свойств [1–5]: низкой токсичностью ($LD_{50}=3000$ мг/кг), мембранотропностью, кумулятивностью в цитоплазме лейкозных клеток линий L1210 и СЕМ-Т4, способностью повышать количество белка и снижать крахмалистость в зерне овса, стимулировать каллюсообразование и корнеобразование у растений.

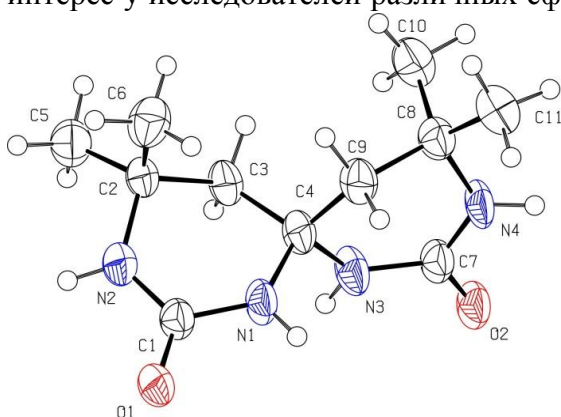


Рис. 1. Молекулярная структура Sk

С целью изучения координирующих свойств спирокарбона по отношению к типичным металлам комплексообразователям проведен синтез нового координационного металлополимера $\{[Sc_2(Sk)_3(H_2O)_6]^{6+} \cdot 6(NO_3^-)\}_n$ (I).

Синтез проведен при взаимодействии нитрата скандия со спирокарбоном, полученным по методике [6] в среде ацетона. Полученный комплекс исследован методом прямого рентгеноструктурного анализа (рис. 2).

Кристаллы I тетрагональные, $P\bar{4}2_1c$, $a=21,9797(6)$, $c=12,7499(6)$ Å, $V=6159,6(4)$ Å³, $d_{\text{выч}}=1,392$ г/см³, $Z=4$ (CCDC 925791). Атом Sc координирован тремя атомами кислорода трех молекул спирокарбона, а также тремя молекулами воды. Координационное число скандия равно 6. Координационный полиэдр скандия представляет собой немного искаженный октаэдр. Нитрат-анионы находятся за сферой координации.

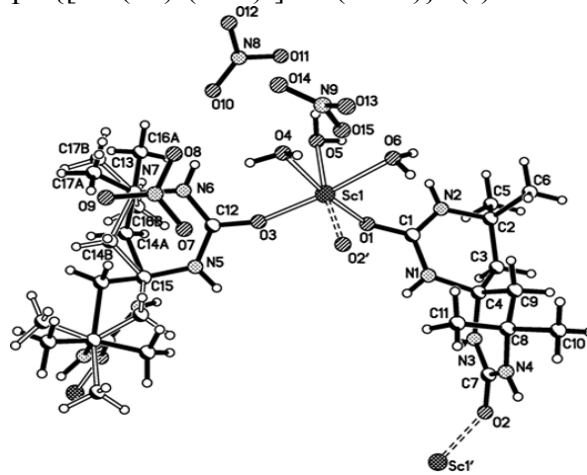


Рис. 2. Структура I

Литература

- [1] A. Mahbub, H. Fazal, L. Khalid. *Ind. J. Exp. Bio.* **1992**, 30, 1181-1183.
- [2] Л.С. Старикович, К.П. Дудок, Н.О. Сибірна. *Ж. Мед. хім.* **2009**, 11, 1, 58-62.
- [3] К.П. Дудок, А.М. Федорович, Т.Г. Дудок. *Stud. Bio.* **2009**, 3, 2, 23-34.
- [4] Л.С. Старикович, М.О. Старикович, О.Н. Речицький. *Stud. Bio.* **2009**, 3, 2, 93-98.
- [5] А.Г. Мусатов, А.А. Семяшкіна, Р.Ф. Дашевский. *Хран. и перераб. зерна.* **2007**, 7, 38-41.
- [6] Е.Е. Нетреба, А.М. Федоренко, А.А. Павлов. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту.* **2011**, 1(25), 107-115.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОМОЧЕВИННЫХ КОМПЛЕКСОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА СВИНЦА С ТИОМОЧЕВИНОЙ

Н.М. Овечкина¹, В.Н. Семенов²

¹Воронежская государственная медицинская академия им. Н.Н. Бурденко

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

e-mail: nadezhda.ovechkina@rambler.ru

Последнее время характеризуется появлением большого количества работ в области исследования, создания и применения полупроводниковых тонкопленочных ИК-фоточувствительных материалов на основе сульфида свинца. Один из перспективных методов осаждения таких слоев основан на пиролизе аэрозоля тиомочевинных координационных соединений (ТКС). Следовательно актуальной задачей является изучение процессов комплексообразования в водных растворах до их распыления на подложку. Целью настоящего исследования является изучение процессов формирования тиомочевинных (ТМ) комплексов в растворе.

Проведенные теоретические расчеты показали, что в водных растворах «PbCl₂ – N₂H₄CS» формируются следующие комплексные формы: PbTM²⁺, PbTM₂²⁺, PbTM₃²⁺, PbTM₄²⁺, PbTMCl⁺, PbTMCl₂, PbTMCl₃⁻, PbTM₂Cl⁺, PbTM₃Cl⁺, PbTM₂Cl₂. Анализируя полученные термодинамическим расчетом для всех комплексных частиц диаграммы в трехмерном пространстве и построенные на их основе сечения, были найдены концентрационные области существования максимальных долей всех ТКС (таблица).

Доли тиомочевинных комплексных форм, преобладающих в определенном концентрационном интервале, в системе PbCl₂ – N₂H₄CS

Комплексная форма	Максимальная доля комплексов в растворе	Концентрационные интервалы существования максимальных долей комплексов, моль/л	
		C _{ТМ}	C _{Pb²⁺}
PbTM ²⁺	0,08	2·10 ⁻² – 4·10 ⁻²	1·10 ⁻⁵ – 3·10 ⁻³
PbTM ₂ ²⁺	0,025	3·10 ⁻² – 5·10 ⁻²	1·10 ⁻⁵ – 4·10 ⁻³
PbTM ₃ ²⁺	0,06	4·10 ⁻² – 8·10 ⁻²	1·10 ⁻⁵ – 8·10 ⁻³
PbTM ₄ ²⁺	1,00	8·10 ⁻² – 1	1·10 ⁻⁵ – 2·10 ⁻¹
PbTMCl ⁺	0,07	6·10 ⁻² – 3·10 ⁻¹	2·10 ⁻² – 2·10 ⁻¹
PbTMCl ₂	0,08	7·10 ⁻¹ – 1	4·10 ⁻¹ – 1
PbTMCl ₃ ⁻	0,04	9·10 ⁻¹ – 1	6·10 ⁻¹ – 1
PbTM ₂ Cl ⁺	0,04	2·10 ⁻¹ – 4·10 ⁻¹	8·10 ⁻² – 2·10 ⁻¹
PbTM ₃ Cl ⁺	0,3	7·10 ⁻¹ – 1	2·10 ⁻¹ – 4·10 ⁻¹
PbTM ₂ Cl ₂	0,1	9·10 ⁻¹ – 1	4·10 ⁻¹ – 7·10 ⁻¹

Как видно из приведенных данных, в водном растворе «PbCl₂ – N₂H₄CS» в определенных концентрационных интервалах доминируют комплексы: PbTM₄²⁺ и PbTM₃Cl⁺. Для однородных комплексов доля их в растворе увеличивается в ряду PbTM₂²⁺ < PbTM₃²⁺ < PbTM²⁺ < PbTM₄²⁺. Для неоднородных возрастает в ряду PbTMCl₃⁻ < PbTM₂Cl⁺ < PbTMCl⁺ < PbTMCl₂ < PbTM₂Cl₂ < PbTM₃Cl⁺.

Таким образом, построенные с помощью термодинамического расчета распределительные диаграммы для системы «PbCl₂ – N₂H₄CS» показывают, что при малых концентрациях тиомочевинины в растворе доминируют ацидо- и аквакомплексы, а с увеличением концентрации N₂H₄CS в растворе преобладают однородные тиомочевинные координационные соединения. Образование неоднородных комплексов происходит в незначительных количествах в более концентрированных растворах.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ(IV) С ЦИСТЕИНОМ

С.Н. Османова, А.А. Меджидов, Н.С. Османов, Э.А. Кулиева

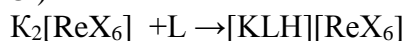
*Институт Химических Проблем имени акад. М.Ф. Нагиева Национальной Академии
Наук Азербайджана, Баку, Азербайджан
e-mail: o.sevinc1985@rambler.ru*

В настоящее время синтез комплексных соединений многих металлов, обладающих биологически активными свойствами, является одной из актуальных проблем координационной химии, медицины и сельского хозяйства, так как они в последние годы находят применение в качестве лекарственных препаратов и микроудобрений.

Координационная химия рения в последние годы также получила значительное развитие, вызванное в большей степени интересом к созданию радиофармацевтических препаратов, содержащих изотопы рения. Установлено, что комплексные соединения этих изотопов рения могут применяться для диагностики и лечения раковых заболеваний различных органов человека [1].

В данной работе разработан метод синтеза новых комплексных соединений рения(IV) с цистеином и изучены их свойства.

Для синтеза данных комплексов исходные компоненты гексагалогеноренаты калия (K_2ReX_6) и цистеин ($HSCCH_2(NH_2)CHCOOH$) смешивали в мольном соотношении 1:1 и растирали в фарфоровой чашке, затем добавляли по каплям соответствующие галогеноводородные кислоты и с постоянным перемешиванием нагревали при температуре 40 - 45 °С до образования сухого порошка коричневого цвета (в случае HBr) или зеленого цвета (в случае HCl)



где - X= Cl⁻, Br⁻, L = цистеин

Состав и свойства полученных комплексов изучены рядом физико-химических методов исследования (ИК-спектрометрия, термогравиметрия, динамического рассеяния света (ДРС)).

Термогравиметрическим исследованием установлено, что комплексы термически устойчивы до 110°С, а дальнейшее нагревание приводит к полному разложению и образованию летучих оксидов рения.

При исследовании комплексов методом динамического рассеяния света (ДРС) в растворах галогеноводородных кислот установлено, что размер образующихся частиц меняется в зависимости от температур и концентрации кислот.

Литература

[1] М.А. Таутиева. Координационные соединения рения(V) с цистеином и метионином. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. 2007.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЯДЫ ПРОЦЕССА КОКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПИРОЛИЗЕ НЕФТИ

И.В. Павлова, В.К. Половняк

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия
e-mail: ivpot@rambler.ru*

Основным процессом нефтехимии несомненно является пиролиз, уровень развития которого во многом определяет возможности всей отрасли.

Низшие и ароматические олефины в основном получают термическим пиролизом в трубчатых печах. Этот процесс имеет существенный недостаток – отложение кокса в трубах пиролизных печей.

В последнее время проблема ингибирования коксообразования стоит очень остро в связи с необходимостью перехода на тяжелое углеводородное сырье.

В данной работе рассмотрено и сопоставлено действие различных каталитических ядов на процесс коксообразования при пиролизе углеводородов.

Добавки к пиролизуемому сырью, содержащие фосфор, серу, бор, являются хорошими ингибиторами коксообразования [1], по эффективности действия элементы добавок образуют ряд: сера > бор > фосфор. Данные ингибиторы коксообразования, содержащие серу, бор и фосфор, действуют как каталитические яды, уменьшающие каталитическую активность металлов реактора. Представлено оптимально количество серы в пиролизуемом сырье, обеспечивающее наилучшее ингибирование коксообразования, составляет 0.05 – 0.10 % по массе, что связано с равновесным парциальным давлением серы сульфида железа. Результаты приведены в сопоставительной таблице эффективности каталитических ядов (табл. 1).

Таблица 1

Пиролиз бензиновой фракции с добавкой соответствующего каталитического яда.

Каталитические яды	Количество добавки, масс. % на пропущ. сырье	Выход этилена + пропилена, масс. % на пропущ. сырье	Выход кокса, масс. % на пропущенное сырье
Без добавки	–	56.0	10.0
Элементарная сера	0.10	51.0	0.10
ортофосфорная кислота	0.035	52.0	0.27
борная кислота	1.14	52.0	0.30

В дальнейшем мы предполагаем поиск других добавок, снижающих коксообразование, а также дальнейшее изучение влияния материала реактора на склонность к коксообразованию.

Литература

[1] А.М. Бикбулатова. Этапы становления и развития отечественного производства нефтяного кокса методом замедленного коксования (на примере Ново-Уфимского НПЗ). Дисс. канд. хим. наук Уфа, УГНТУ. **2002**, 98 с.

СИНТЕЗ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ N-ПРОПАРГИЛИМИДАЗОЛОВ С СОЛЯМИ БИОГЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

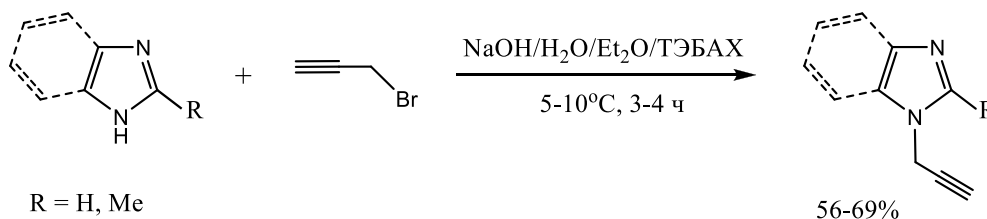
Л.Н. Паршина, Б.А. Трофимов

Иркутский институт химии им. А.Ф. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия
e-mail: boris_trofimov@irioch.irk.ru

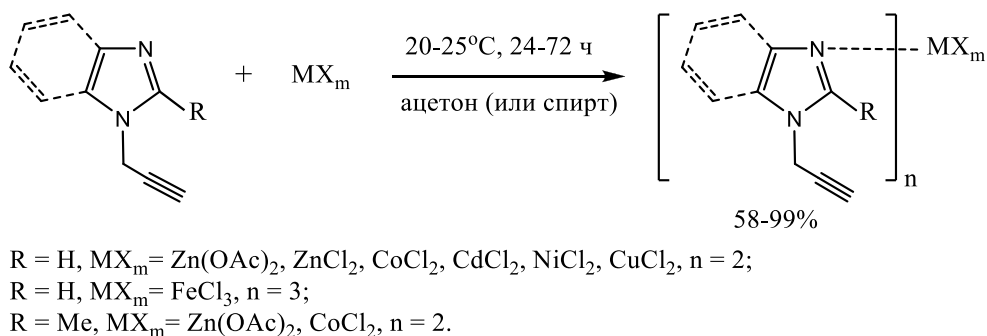
В результате систематических исследований, проводимых в ИрИХ СО РАН в области химии металлокомплексных соединений винылазолов, были созданы препарат Ацизол – единственный в мире антидот оксида углерода и препарат Кобазол – гемостимулятор широкого спектра действия, обладающий иммуномодулирующим и антибактериальными свойствами [1].

С целью дальнейшего развития данного направления и получения эффективных лекарственных препаратов на основе непредельных производных имидазолов впервые изучено комплексообразование N-пропаргилимидазолов с солями фармакологически важных металлов: цинка, кобальта, кадмия, никеля, меди, железа.

Синтез лигандов был осуществлен реакцией имидазола, бензимидазола и их 2-метилпроизводных с пропаргилбромидом в условиях межфазного катализа [2] (40% водный раствор NaOH/диэтиловый эфир, катализатор – ТЭБАХ) при температуре 5-10°C.



Полученные N-пропаргилимидазолы способны легко координировать с солями переходных металлов, давая ряд новых металл-имидазольных комплексов – структурных аналогов препаратов Ацизол и Кобазол. Реакция протекает в мягких условиях (комнатная температура, 1-3 суток, растворитель ацетон или спирт).



Синтезированные металлокомплексы N-пропаргилимидазолов – белые или цветные порошки. Структура их установлена методами РСА, ЯМР ($^1H, ^{13}C$) и ИК спектроскопии.

Литература

- [1] Л.Н. Паршина, Б.А. Трофимов. *Известия РАН. Сер. хим.* **2011**, 4, 589-602.
[2] A. Casaschi, R. Grigg, J. M. Sansano. *Tetrahedron*. **2001**, 57, 607-615.

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА GaSb(2% Mn)

О.Н. Пашкова, А.Д. Изотов, А.В. Филатов, Н.Н. Ефимов, В.П. Саныгин

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН), Москва, Россия
e-mail: olg-pashkova@yandex.ru*

Ферромагнетики на основе соединений III-V, легированных d-элементами, вызывают большой интерес в связи с перспективами создания на их основе новых устройств спинтроники. Известно, что в кристаллическом GaSb может растворяться значительное количество атомов Mn. При этом полученные сплавы обладают магнитными свойствами, которые зависят от способа получения материала, в частности, температура Кюри может меняться от 20 до 560 К. В настоящей работе представлены результаты исследования магнитных характеристик GaSb (2% Mn).

Объемные образцы твердого раствора были приготовлены из расплава чистого Mn (99,9%) и полупроводника GaSb p-типа с концентрацией носителей $p = 2,1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Нагревание смеси проводили со скоростью 200 град/ч до $T = 900^\circ\text{C}$, выдерживали при этой температуре 24 ч, а затем закачивали в воде со льдом. Уменьшение параметра кристаллической решетки «a» GaSb при содержании 2% Mn на 0,016 Å говорит о том, что образуется твердый раствор $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$. Однако, на дифрактограмме кроме пиков GaSb присутствуют три слабых пика, которые идентифицированы как пики фазы $\text{Mn}_{1,1}\text{Sb}$.

Магнитные измерения при $4 < T < 300 \text{ К}$ и магнитном поле до $H = 60 \text{ кЭ}$ проводили на автоматизированном комплексе PPMS-9. Дополнительные исследования температурной ($77 < T < 650 \text{ К}$) зависимости образцов исследовали с помощью вибрационного магнетометра и магнитных весов Фарадея. Кривая намагничивания (рис.1) и температурная зависимость намагниченности в поле $H=5\text{кЭ}$ характерны для магнитомягкого материала с температурой Кюри $T_c \approx 560 \text{ К}$ и намагниченностью насыщения при комнатной температуре $\sigma \approx 2,8 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$. На вставке показана область малых полей, на которой видно смещение петли гистерезиса вдоль оси H в область положительных значений, что может быть обусловлено наличием кластеров с магнитным упорядочением.

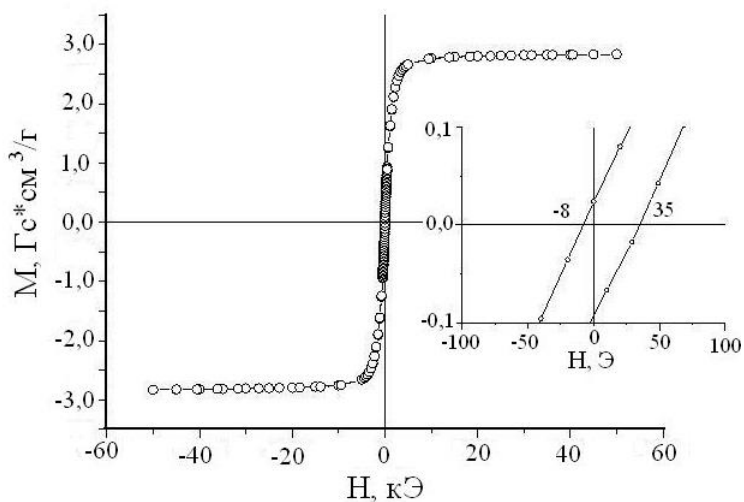


Рис.1. Полевая зависимость удельной намагниченности GaSb(2% Mn)

Работа выполнена при частичной поддержке Программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов».

КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА N-(1,1-ДИГИДРОКСИМЕТИЛ)ЭТИЛ-β-АЛАНИНА

А.В. Пестов, А.В. Кузнецов, М.И. Ульянова, П.А. Слепухин

*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург
e-mail: pestov@ios.uran.ru*

Современные представления о веществе и материалах требуют обязательного использования понятия о координационных соединениях, поэтому изучение их строения в зависимости от закономерного изменения строения лигандов даст возможность сформулировать выводы, характеризующие как фундаментальные проблемы формирования координационных соединений, так и прикладное значение их использования.

Ранее нами было показано, что монотонное увеличение дентатности в ряду гомологов N-(2-гидроксиэтил)-β-аланина приводит к возможности образования олиго- и полиядерных соединений [1]. Так хлоргидрат N-(трис(гидроксиметил)-метил)-β-аланина при взаимодействии с основным карбонатом меди (II) образует тетрамерный комплекс состава Cu_4L_4 , в котором лиганд дидепротонирован по карбоксильной и гидроксильной группе [2], а в случае комплекса никеля(II) образование тетрамерной структуры зафиксировано только в растворе. Настоящая работа продолжает систематические исследования комплексообразующих свойств производных β-аланина – перспективных лигандов, образующих полиядерные комплексы и посвящена N-(1,1-дигидроксиметил)этил-β-аланину (**1**).

Взаимодействие лиганда **1** с основным карбонатом никеля (II) по данным элементного анализа приводит к комплексу состава $NiLCl$ (**2**), что свидетельствует о меньшей силе комплексообразования с ионами никеля(II) по сравнению с ионами меди(II), поскольку лиганд монодепротонирован и хлор остается в качестве противоиона. Попытки получить монокристалл данного соединения для рентгеноструктурного исследования не увенчались успехом, что обусловлено, по-видимому, образованием полимерной координационной структуры. Кристаллизацией комплекса **2** из водного раствора пиридина были получены голубые кристаллы комплекса **3** и исследована его кристаллическая и молекулярная структура методом РСА.

По данным РСА, кристаллы **3** моноклинные, пр.гр. $C2/c$, $a = 22.4738(17)$, $b = 8.5117(6)$, $c = 16.3920(11)$ Å, $\alpha = \gamma = 90$, $\beta = 90.304(6)^\circ$, $R_1 = 0.0367$, $wR_2 = 0.0780$. Комплекс моноядерный, металлоцентр находится в октаэдрическом координационном окружении, экваториальная плоскость формируется из гидроксильной, карбоксилатной и аминогруппы лиганда **1** и молекулы пиридина. На аксиальной оси находится гидроксильная группа лиганда **1** и молекула воды. Комплекс **3** является катионом, противоионом служит внешнесферный ион хлора, формулу комплекса можно записать как $[Ni(L)(C_5H_5N)(H_2O)]Cl$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-31842 мол_а.

Литература

- [1] Л.С. Молочников, А.В. Пестов, П.А. Слепухин, Ю.Г. Ятлук. *Журн. общей химии*. **2009**, 79, 960-968.
[2] А.В. Пестов, А.В. Вировец, Н.В. Подберезская, Ю.Г. Ятлук. *Коорд. химия*. **2008**, 34, 3-10.

ОПТИЧЕСКИЕ ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА β -ДИКЕТОНАТОВ Eu(III) И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕА.Г. Мирочник¹, Н.В. Петроченкова^{1,2}, А.С. Шишов¹¹ФГБУН Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия²Морской государственный университет им. адм. Г.И. Невельского,

Владивосток, Россия

e-mail: mirochnik@ich.dvo.ru

В настоящее время проводятся интенсивные исследования в области разработки полифункциональных материалов обладающих оптическими хемосенсорными свойствами. Перспективными соединениями для получения оптических хемосенсоров являются соединения металлов, в частности лантанидсодержащие комплексные соединения, обладающие люминесцентными свойствами.

Исследованы хемосенсорные оптические свойства ряда комплексных соединений Eu(III) на основе β -дикетонатов. В качестве матрицы для иммобилизации трис- β -дикетонатов Eu(III) были использованы пластины для тонкослойной хроматографии ПТСХ-АФ-А фирмы Sorbfil. При действии паров органических растворителей (бензол, толуол, хлороформ, ацетон) на комплексные соединения состава $\text{Eu}(\beta)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где β = β -дикетонат-ионы (бензоилацетонат, анизоилацетонат, *p*-фенил-бензоилацетонат, дибензоилметанат, анизоилбензоилметанат, дитолуилметанат, нафталоилацетонат), происходит уменьшение интенсивности люминесценции Eu(III) (в 1,5-2 раза). В то же время действие паров аммиака приводит к заметному увеличению интенсивности люминесценции ряда образцов в 1,5-17 раз.

Наличие люминесцентного отклика при воздействии смеси насыщенных паров аммиака и воды показывает, что даже значительная влажность не является помехой для функционирования оптического хемосенсора. При этом предельные расчетные концентрации насыщенных паров аммиака и воды над раствором составили 398000 ppmv и 14200 ppmv соответственно, при нормальном атмосферном давлении и температуре 293 К. Экспериментально определенный предел обнаружения аммиака составил менее чем 5 ppbv (предел обнаружения аммиака газоанализатором).

Одним из возможных механизмов сенсibilизации люминесценции Eu(III) при воздействии паров аммиака является вхождение молекул аналита в координационную сферу Eu(III) с частичным вытеснением молекул воды.

Актуальным является разработка высокочувствительных оптических хемосенсоров на основе лантанидсодержащих полимерных материалов. Для приготовления полимерных сенсорных композиций с различным содержанием люминофора использовали трис-дибензоилметанат Eu(III). В качестве полимерной матрицы был взят полиметилметакрилат, что обусловлено, прежде всего, его высокой прозрачностью и хорошей светостойкостью.

При обработке полимерной композиции парами аммиака происходит увеличение интенсивности люминесценции Eu(III) в 3-6 раз в зависимости от содержания люминофора в матрице. Процесс детектирования полностью обратим: после удаления паров аммиака первоначальная интенсивность люминесценции Eu(III) восстанавливается. При многократной обработке полимерной композиции хемосенсорные оптические свойства сохраняются.

Полученные данные могут быть использованы для разработки сенсорных материалов, обладающих селективной оптической чувствительностью к парам аммиака и другим газам-метаболитам.

BaFAlSi И BaFAlGe – ПЕРВЫЕ ФТОРИД-ТЕТРЕЛИДЫ СО СТРУКТУРОЙ LaOAgS

И.В. Плохих, Д.О. Чаркин, С.М. Казаков

Московский государственный университет им М.В.Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: igor.plohih@gmail.com

Неорганические соединения со слоистыми структурами, содержащими антифлюоритные фрагменты, постоянно находятся в центре внимания как вследствие проявляемых ими свойств, так и за счет исключительно богатой структурной химии, что обуславливает широкие возможности направленного синтеза новых представителей. В последнее время эти соединения интенсивно исследуются как среднетемпературные сверхпроводники, ионные проводники, прозрачные полупроводники и т.д. Эти исследования концентрируются вокруг представителей нескольких наиболее распространенных структурных типов, из которых наиболее примечательны ThCr₂Si₂ («122», более 1000 представителей) и LaOAgS («1111», более 200 представителей) [1 - 3]. Обе структуры содержат антифлюоритные фрагменты [T₂X₂], построенные их тетраэдров TX₄ (Т = элемент 6 – 13 групп, X – элемент 13 – 16 групп). В то время как триелиды весьма, а тетрелиды очень характерны для структуры «122», известны лишь единичные представители соединений типа «1111» с X = Si или Ge.

В данной работе впервые получены два новых фторид-тетрелида BaFAlSi и BaFAlGe, кристаллизующихся аналогично архетипу LaOAgS. Оба соединения представляют собой черные порошки, неустойчивые на воздухе. Попытки получения изоструктурных станнидов, а также аналогов с галлием и стронцием оказались неудачными. По-видимому, причина состоит в слишком больших различиях в размерах флюоритных слоев, образованных щелочноземельными катионами и анионами фтора, и антифлюоритными слоями, образованными атомами 13 и 14 групп. По этой же причине, скорее всего, не удалось получить и изоструктурные аналоги, содержащие слои [Ln₂O₂]²⁺.

Кристаллическая структура BaFAlGe уточнена по методу Ритвельда (*P4/nmm*, *a* = 4.2325(1)Å, *c* = 9.8448(3)Å, *R_B* = 0.021, *R_{wp}* = 0.099, *GOF* = 1.45). Размер и тип тетрагонального искажения тетраэдров AlGe₄ в структурах BaFAlGe и родственных слоистых структурах β-BaAl₂Ge₂ и NaAlGe практически не отличаются, что неудивительно, учитывая ковалентный характер взаимодействий в слоях [Al₂Ge₂]²⁻, более «жестких» к деформации, чем преимущественно ионные слои [Ba₂F₂]²⁺.

Соединение	d(Al – Ge), Å	α(GeAlGe) × 2, °	α(GeAlGe) × 4, °
BaFAlGe	2.615	108.1	110.2
β-BaAl ₂ Ge ₂ [4]	2.581	108.3	110.1
NaAlGe [5]	2.633	104.5	112.0

Литература

- [1] S.J. Clarke, P. Adamson, S.J.C. Herkelrath, O.J. Rutt, D.R. Parker, M.J. Pitcher, C.F. Smura, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8473-8486.
 [2] R. Pöttgen, D. Johrendt, *Z. Naturforsch.* **2008**, 63b, 1135 – 1148.
 [3] G. Just, P. Paufler, *J. Alloys Compd.* **1996**, 232, 1-25.
 [4] S. Leoni, W. Carrillo-Cabrera, W. Schnelle, Yu. Grin', *Solid State Sci.* **2003**, 5, 139-148.
 [5] W. Westerhaus, H.-U. Schuster, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 352-353.

СТРУКТУРА N-ГИДРОКСИАМИДА 3-[3,3-ДИМЕТИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИН-1-ИДЕН]-2-ОКСОПРОПАНОВОЙ КИСЛОТЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Е.И. Полякова¹, В.И. Сокол², В.В. Давыдов¹, М.А. Рябов¹, В.С. Сергиенко²,
А.Г. Михайловский³

¹ Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

³ Пермская фармацевтическая академия, Пермь, Россия

Синтезированный ранее [1] N-гидроксиамид 3-[3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-иден]-2-оксопропановой кислоты **I** потенциально может существовать в виде нескольких изомеров а-f (схема 1). По данным [1] в растворе соединение **I** существует в форме гидроксамового изомера (а). Строение **I** в кристаллическом состоянии ранее не изучалось. Нами были получены монокристаллы **I** (условия: C₂H₅OH, в присутствии Cu₂I₂, перемешивали в течение 15 мин, T=50°C), которые оказались неустойчивыми на воздухе. Поэтому в ходе РСА их защищали эпоксидной смолой. Установлено (рис.1), что в кристалле, также как и в растворе, реализуется гидроксамовый изомер (а). Гидроизохинолиновый фрагмент молекулы находится в енаминной форме. Молекулы стабилизированы внутримолекулярными водородными связями NH...O. В ИК-спектре **I** в КВг в области 3600-2800 см⁻¹ наблюдается широкая полоса поглощения с максимумами ~ 3516, 3260, 2970, 2890 см⁻¹ (ОН, NH, и CH_{аром}), 1676 см⁻¹ (C=O). Полосы сложных колебаний ν (C=O+ C=N+C=C) в спектре соединения **I** проявляются в виде трех интенсивных полос с максимумами 1611, 1590, 1562 см⁻¹.

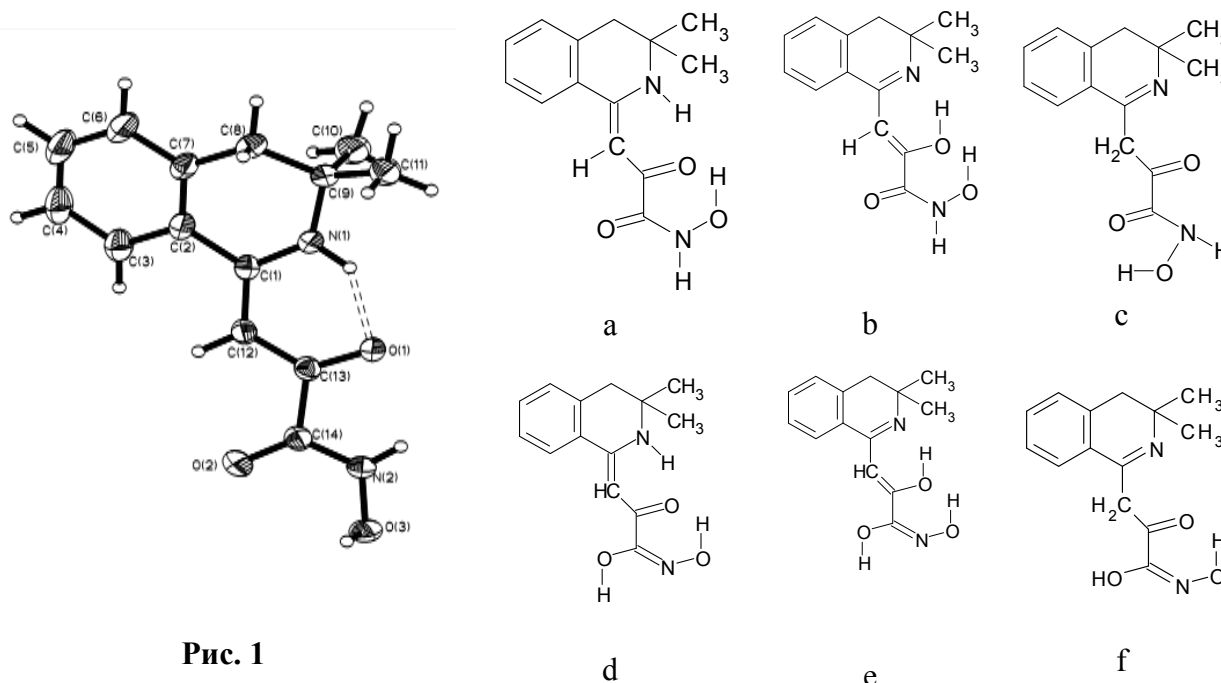


Рис. 1

Схема 1

Литература

[1] Н.Н. Польшгалова, А.Г. Михайловский. Реакция 2,3-диоксопирроло[2,1-а]изохинолинов с активными N-нуклеофилами. *Химия гетероциклических соединений*. **2005**, 9, 1383-1387.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Cu(II), Cu(I), Co(II), Ni(II) И Cd(II) С НЕКОТОРЫМИ 1 – ЗАМЕЩЕННЫМИ 3,3-ДИМЕТИЛ-3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНАМИ

Е.И. Полякова¹, В.И. Сокол², В.В. Давыдов¹, В.С. Сергиенко², Ю. В. Шкляев³,
А.Г. Михайловский⁴

¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

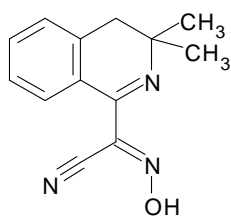
²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

³Институт технической химии Уральского отделения РАН, Пермь, Россия

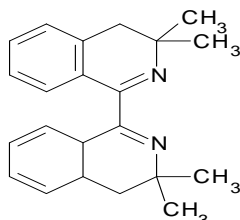
⁴Пермская фармацевтическая академия, Пермь, Россия

e-mail: alania1980@mail.ru

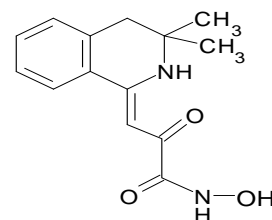
Синтезированы и изучены 27 комплексных соединений солей Cu(I), Cu(II), Co(II), Ni(II) и Cd(II) с α -(3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолил)гидроксииминоацетонитрилом **L**¹, би-1,1'-((3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолином) **L**², N-гидроксиамидом 3-[3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-иден]-2-оксипропановой кислоты **L**³ состава CuL¹₂Cl₂·2H₂O (**I**), CuL¹₂Br₂·2H₂O (**II**), [CuL¹(L¹-H)]₂·CH₃CN (**III**), [Cu₃(μ -OH)(μ -(L¹-H))₃(NO₃)₂(H₂O)]·2H₂O (**IV**), CuL¹₂(ClO₄)₂·H₂O (**V**), Cu(L¹-H)(CH₃COO) (**VI**), CoL¹Cl₂·7H₂O (**VII**), Co(L¹-H)₂·3H₂O (**VIII**), [CoL¹(L¹-H)(NO₃)] (**IX**), Ni(L¹-H)(CH₃COO)·H₂O (**X**), CdL¹(NO₃)₂·2H₂O (**XI**); [Cu₂L²₂Cl₄] (**XII**), CuL²Br₂ (**XIII**), CuL²I·C₃H₆O (**XIV**), [CuL²(NO₃)₂] (**XV**), [CoL²Cl₂] (**XVI**), CoL²Br₂ (**XVII**), CoL²(NO₃)₂ (**XVIII**), NiL²Cl₂ (**XIX**), NiL²Br₂ (**XX**), CdL²(NO₃)₂·3H₂O (**XXI**); CuL³Cl₂·H₂O (**XXII**), CuL³Br₂·2H₂O (**XXIII**), CuL³(L³-H) (**XXIV**), Cu(L³-H)NO₃·H₂O (**XXV**), CoL³(L³-H)Cl (**XXVI**), CdL³(NO₃)₂·4H₂O (**XXVII**). Структура комплексов (**III**), (**IV**), (**IX**), (**XII**) (**XV**), (**XVI**) и некоординированного лиганда **L**³ установлена методом РСА.



L¹



L²



L³

Установлено, что в зависимости от природы металла-комплексообразователя, его степени окисления и аниона соли **L**¹ входит в состав комплексов либо в молекулярной, либо анионной, либо в молекулярной и анионной формах одновременно. Лиганд находится в форме *E-s-cis*-оксимного изомера. В координации с металлом участвуют циклический и оксимный атомы азота.

Зависимости состава комплексов (соотношения М : L) с **L**² от природы металла, аниона его соли (Cl, Br, I, NO₃) и степени окисления металла не наблюдается. Координация **L**² с металлом происходит за счет атомов азота дигидроизохинолиновых фрагментов.

Показано, что **L**³ также как и **L**¹, входит в состав комплексов в молекулярной форме, либо в виде аниона, либо в молекулярной и анионной формах одновременно.

Установлено, что бидентатно-хелатная координация **L**¹-**L**³, приводит к увеличению числа полос в ИК-спектрах комплексов в области 1650-1500 см⁻¹(C=C + C=N + δ (H₂O)), их сдвигу в высокочастотную область и перераспределению их относительной интенсивности.

КООРДИНАЦИЯ КАТИОНОВ ТИТАНА(III) И ОКСОВАНАДИЯ(IV) В ГЕТЕРОБИЯДЕРНОМ *dtpa*- КОМПЛЕКСЕ

Т.В. Попова¹, Н.В. Щеглова², Е.В. Мотовилова²

¹Московский государственный областной гуманитарный институт, Орехово-Зуево

²Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия

e-mail: : tvpopova45@yandex.ru, ecoanalit@marsu.ru

Комбинация катионов оксованадия(IV) и титана(III) в гетеробиядерном комплексе интересна тем, что атомы металлов V(IV) и Ti(III) имеют одинаковую электрофильность с конфигурацией $3d^1$ и способны прочно координироваться полидентатными лигандами. Если координационные возможности катиона меньше, чем число донорных атомов в молекуле лиганда, то лиганд способен координировать еще один катион того же или другого металла с образованием биядерных гомо- и гетеро-комплексных частиц.

С полиаминополикарбоксилатными лигандами катион оксованадия(IV) координируется, прежде всего, атомами азота глицинатных фрагментов с реализацией пентадентатности молекулы лиганда [1]. Отличительной особенностью электронных спектров поглощения водных растворов *edta*- и *dtpa*-комплексонатов оксованадия(IV) является наличие в видимой части спектра характеристической полосы светопоглощения с $\lambda_{\max}=590-600$ нм [2]. Электронный спектр поглощения (ЭСП) водного раствора сульфата титана(III) в видимой части спектра является синглетным с $\lambda_{\max}=500$ нм. Введение *dtpa* в водный раствор соли титана(III) и координация молекулы хеланта катионом титана(III) регистрируется гипохромным эффектом ($\Delta A=0,18$) и небольшим батохромным смещением полосы светопоглощения ($\Delta\lambda=10$ нм), что, несомненно, связано с процессами конкурирующего взаимодействия сульфат-ионов и молекул *dtpa* с катионами титана(III). В интервале pH комплексообразования происходит частичное вытеснение сульфат-ионов из координационной сферы сульфатного комплекса Ti(III) молекулой *dtpa* с образованием смешаннолигандных частиц состава $[\text{TiH}_4\text{X}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{TiH}_3\text{X}(\text{SO}_4)_2]^{3-}$, $[\text{TiH}_2\text{X}(\text{SO}_4)_2]^{4-}$, $\lg\beta$ которых соответственно 3,14, 6,74, 8,43.

ЭСП растворов, содержащих смесь гетерокатионов и хелант в мольном соотношении 1:1:1; 1:1:2; 1:1:3 отличаются от ЭСП соответствующих моноядерных хелатов. Положение и интенсивность полос поглощения зависит от кислотности растворов. Добавление сульфата Ti(III) к раствору *dtpa*-комплекса оксованадия(IV) приводит к появлению новой полосы светопоглощения с $\lambda_{\max}=400$ нм, что свидетельствует о совместной координации двух катионов молекулой *dtpa*. Трипротонированный гетеробиядерный комплекс состава $[\text{VO}\text{Ti}(\text{H}_3\text{X})\text{SO}_4]^+$ при увеличении количества лиганда до соотношения 1:1:2 за счет полного вытеснения сульфат-ионов из координационной сферы Ti(III) по реакции нулевого порядка перестраивается в комплексную частицу $[\text{VO}\text{Ti}(\text{H}_2\text{X})_2]$, в которой два координационных центра связываются двумя анионами H_2X^{2-} комплексона. За счет усиления электростатической составляющей химической связи «металл-лиганд» при понижении кислотности раствора повышается кинетическая стабильность и образуется термодинамически более прочный комплекс состава $[\text{VO}\text{Ti}(\text{H}_2\text{X})(\text{HX})]^{2-}$, $\lg\beta$ которого равен 28,22.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Марий Эл (грант №13-03-97059).

Литература

[1] Н.М.Дятлова, В.Я.Темкина, К.И.Попов. *Комплексоны и комплексонаты металлов*. М: Химия. 1988, 544 с.

[2] Е.В. Мотовилова, Т.В. Попова. *Материалы конф. «Актуальные проблемы экологии, биологии и химии»*. Йошкар-Ола: МарГУ. 2012. 240-244.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ВОЛЬФРАМАТОВ РЗЭ СОСТАВА $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$)

А.А. Пронина, В.В. Курилкин, Е.А. Фортальнова
 Российский Университет дружбы народов. Москва, Россия
 e-mail: anastasia_pronina@mail.ru

Микроволновый синтез является сравнительно новой областью неорганической химии. Особенности взаимодействия микроволнового излучения с веществом открывают широкие возможности использования микроволновой обработки для синтеза порошков неорганических соединений с контролируемой микроструктурой.

Нами были получены вольфраматы состава $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) классическим синтезом с использованием муфельной печи, а также с использованием микроволнового излучения. По данным рентгенофазового, термического и рентгенофлуоресцентного анализа определен состав и подтверждена индивидуальность полученных соединений.

В таблице представлены результаты синтеза $\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$ в муфельной и микроволновой печи.

Муфельная печь			Микроволновая печь	
Время синтеза	Параметры кристаллической решетки. Å	Данные об эталоне. Å (ICDD 000-52-1505)	Параметры кристаллической решетки. Å	Время синтеза
30 часов	a=7.788	a=7.779	a=7.779	1 час 30 мин
	b=11.659	b=11.655	b=11.655	
	c=11.530	c=11.523	c=11.523	
	β =109.72	β =109.72	β =109.72	

Как видно из таблицы, использование микроволновой обработки значительно снижает время получения соединений. Показано, что при спекании в микроволновой печи полученные образцы лучше закристаллизованы и имеют более совершенную кристаллическую структуру.

Микроволновая обработка неорганических смесей относится к числу перспективных методов повышения скорости твердофазных процессов. В силу особенностей микроволнового нагрева использование электромагнитной энергии открывает широкие возможности для синтеза порошков неорганических соединений с контролируемыми свойствами.

Среди особенностей микроволнового нагрева можно назвать нагревание образцов во всем объеме вещества и соответственно равномерное его нагревание, высокую скорость и низкую инерционность нагрева, возможность осуществления избирательного нагревания отдельных компонентов смеси веществ [1]. Кроме того, использование микроволновой обработки позволяет получать хорошо закристаллизованные порошки оксидных материалов с низкой дефектностью [2].

Литература

- [1] А.С. Ванецев, Ю.Д. Третьяков. Микроволновый синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов. *Успехи химии*. **2007**, 76 (5), 435–452.
 [2] K.S. Shankar. *Fabrication of nanowires of multicomponent oxides: Review of recent advances* / K.S. Shankar, A.K. Raychaudhuri. *Materials Science and Engineering*. **2005**, 25, 738–751.

MAS ЯМР ^{113}Cd СПЕКТРОСКОПИЯ ДИТИОКАРБАМАТНЫХ ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III)–КАДМИЯ

Т.А. Родина^{1,2}, О.В. Лосева¹, А.В. Иванов¹

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

²Амурский государственный университет, г. Благовещенск

e-mail: t-rodina@yandex.ru

Взаимодействие дитиокарбаматов кадмия с анионами $[\text{AuCl}_4]^-$ в среде 2М НСl, включающее хемосорбционное связывание Au^{3+} из растворов, на первой стадии приводит к формированию гетерополиядерных золото(III)-кадмиевых комплексов [1]. Для контроля процесса связывания золота(III) из растворов и идентификации образующихся в исследуемых хемосорбционных системах новых соединений эффективным оказалось использование MAS ЯМР ^{113}Cd спектроскопии.

На рис. 1а–г приведены полные MAS ЯМР ^{113}Cd спектры исходных биядерных дитиокарбаматов кадмия $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$: R = *iso*-C₃H₇ (1), C₄H₉ (2), *iso*-C₄H₉ (3), R₂ = (CH₂)₅ (4). Значения параметра асимметрии тензора хим. сдвига ^{113}Cd , задаваемого как $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{\text{iso}})$, отражают преобладающий вклад (75–53%) аксиально-симметричной компоненты в тензор хим. сдвига ^{113}Cd , что свидетельствует о присутствии кадмия в составе хромофоров $[\text{CdS}_5]$ тетрагонально-пирамидального строения.

При контакте комплексов 1–4 с растворами золота(III), интенсивность исходных спектров MAS ЯМР ^{113}Cd (рис. 1 а–г) падает, но одновременно с этим появляются, быстро нарастая, новые группы линий (рис. 1 а'–г'). По достижении максимальной интенсивности последних, чему соответствует формирование полимерных комплексов состава $([\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_2[\text{CdCl}_4])_n$, спектры исходных комплексов кадмия полностью исчезают. Форма новых спектров свидетельствует о возрастании вклада ромбической компоненты в тензоры хим. сдвига ^{113}Cd , а многократно уменьшенная анизотропия хим. сдвига ^{113}Cd указывает на присутствие металла в составе тетраэдрических тетрахлоорокадмат-ионов.

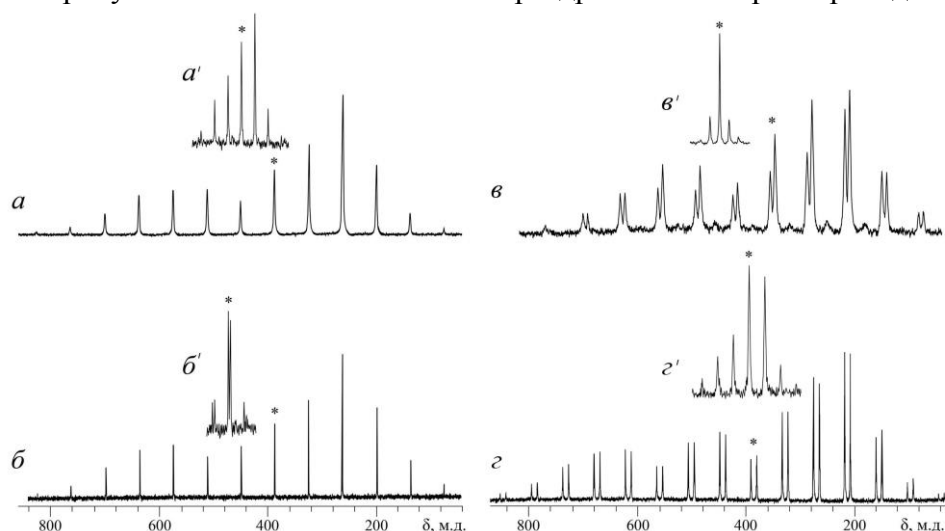


Рис. 1. Полные MAS ЯМР ^{113}Cd спектры исходных комплексов 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г). Вид спектров после насыщения комплексов золотом(III) (а'–г'). Сигналы в центре тяжести спектров, характеризующиеся изотропными хим. сдвигами ^{113}Cd , отмечены звездочками.

Литература

[1] Т.А. Rodina, А.В. Ivanov, А.В. Gerasimenko, О.В. Loseva, О.Н. Antzutkin, V.I. Sergienko. *Polyhedron*. 2012, 1, 53-64.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Zn(II) С 4-НИТРОБЕНЗГИДРАЗИДОМ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

Л.Ю. Роман, С.Ю. Чундак

ГВУЗ «Ужгородский национальный университет», Ужгород, Украина
e-mail: lukachines@ukr.net

В процессе синтеза координационных соединений Zn(II) с гидразидом 4-нитробензойной кислоты ($C_7H_7N_3O_3$) нами выделено из раствора два координационных соединения следующего состава $[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$ и $[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2NO_3 \times H_2O] \times NO_3$. Комплексы получены из горячих ($t=75^\circ C$) этанольных или водно-этанольных растворов (молярное соотношение $Me:L = 1:2$) в слабокислой среде ($pH=4-5$). Полученные осадки координационных соединений хорошо растворимы в ДМФА, ДМСО, плохо в воде, этаноле и ацетоне, не растворимы в бензене, толуене и хлороформе.

Состав синтезированных комплексов предложено по результатам химического анализа на содержание Цинка, Углерода, Водорода, Азота и Хлора. Исследование в области молярной электропроводности растворов синтезированных комплексов показало, что соединение $[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$ является неэлектролитом ($\lambda = 68.7 \text{ ом}^{-1} \times \text{см}^2$), а $[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2NO_3 \times H_2O] \times NO_3$ – двухионный электролит ($\lambda = 125.0 \text{ ом}^{-1} \times \text{см}^2$).

Особенности строения структуры исследуемых координационных соединений цинка обосновано по результатам методов 1H ЯМР, ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов в приближении РМЗ.

В образовании крепких координационных соединений Zn(II) с 4-нитробензгидразидом участвуют две молекулы органического лиганда в амидогидразоновой форме. При этом координация их к центральному иону металла проходит хелатно бидентатно с образованием связей $C=O \rightarrow Me$ и $Me \leftarrow NH_2$. Дополняют октаэдрическое окружение центрального атома анионы кислотных остатков (NO_3^- или Cl^- соответственно) или молекула внутрисферной воды (Рис.1.)

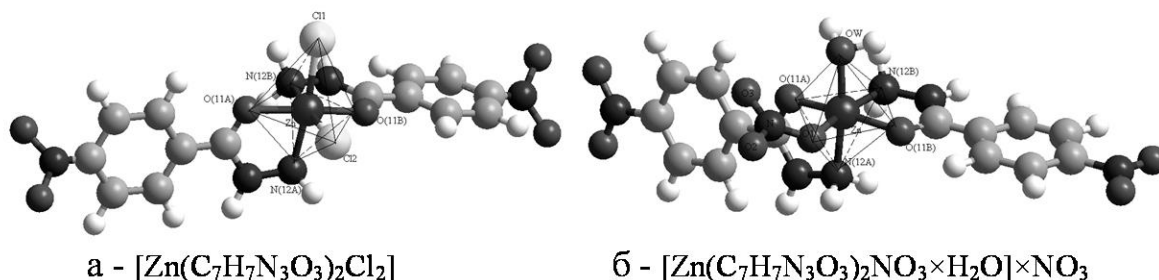


Рис.1. Оптимизированная геометрия молекулярных координационных соединений:
а - $[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$, б - $[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2NO_3 \times H_2O] \times NO_3$.

Квантово-химические расчеты в приближении РМЗ дают возможность сделать выводы, что исследуемые координационные соединения являются полярными и симметричными с взаимно перпендикулярным расположением лигандов относительно центрального атома. Следует отметить, что для комплекса $[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$ характерно ионно-ковалентный тип связи между лигандами и центральным атомом металла (заряд ядра Zn имеет значение +1,134), а для $[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2NO_3 \times H_2O] \times NO_3$ - ковалентно-ионный тип связи (заряд ядра Zn имеет значение +0,257).

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЗАКАЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ЛЕГИРОВАННОГО InSb

В.П. Саныгин¹, Н.Н. Лобанов², О.Н. Пашкова¹, А.В. Филатов¹, А.Д. Изотов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, г. Москва,

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Российский университет дружбы народов, г. Москва, e-mail: sanygin@igic.ras.ru, izotov@igic.ras.ru

По данным магнитной диагностики закаленные образцы InSb, легированные марганцем, марганцем и цинком, марганцем и кадмием, являются магнитными полупроводниками и перспективны для целей спиновой электроники.

Микроструктурные исследования показали, что для металлографических шлифов этих материалов характерно упорядочение по поверхности: микрзерна имеют форму клиньев, направлены от края к центру, занимают практически всю поверхность шлифов и образуют малоугловые границы с ямками травления вокруг них.

Для ответа на вопрос, как соотносятся упорядочения по поверхности и по объему, закаленные образцы легированного антимонида индия были исследованы методом РФА.

Рентгенофазовый анализ шлифов InSb проводили на автоматическом рентгеновском дифрактометре для поликристаллических материалов ДРОН-7 в режиме пошагового сканирования. Интервал углов 2θ от 4° до 90° , шаг сканирования $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$, время экспозиции в точке – 3 с. Использовали $\text{CuK}\alpha$ -излучение (Ni фильтр, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), которое в последующем при обработке спектров раскладывалось на $\text{K}\alpha_1$ - и $\text{K}\alpha_2$ - составляющие.

Исследовали как сами шлифы, так и изготовленные из них порошки. В обоих случаях на дифрактограммах наблюдались отражения только от InSb. Интенсивности рентгеновских линий на дифрактограммах порошков практически не отличались от своих табличных значений ICDD PDF-2; на дифрактограммах шлифов интенсивности отражений существенно отличались от табличных. Ниже приведены составы исследованных шлифов и их преимущественные ориентации, определенные по максимумам перераспределенных интенсивностей.

Образец	Текстура
InSb + 0,5 ат.% Mn	(111)
InSb + 0,8 ат.% Mn+ 3,9 ат.% Zn	(311)
InSb + 1,1 ат.% Mn+ 3,9 ат.% Zn	(311)
InSb + 1 ат.% Mn+ 3,9 ат.% Cd	(331)

Из приведенных данных следует, что поверхности металлографических шлифов являются сечениями текстур определенной ориентации, природа которых определяется условиями закалки и геометрией теплоотвода от слитков материалов в процессе их закалки в соответствии с законами зонной ликвации [1].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-00851-а).

Рентгендифракционные исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП ФХИ РУДН.

Литература

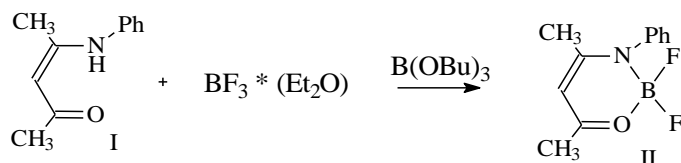
[1] Г.А. Кашенко. Основы металловедения. М.-Л.: Металлургиздат. 1950. 640 с.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ 4-(N-ФЕНИЛАМИНО)ПЕНТ-3-ЕН-2-ОНАТА ДИФТОРИДА БОРА

Д.В. Сайгак, И.В. Свистунова, А.С. Портнягин

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
e-mail: irasvist@gmail.com

Люминесцентные свойства β-дикетонатов дифторида бора в настоящее время представлены достаточно большим числом работ. Кетоиминаты для дифторида бора, тем не менее, практически не известны, хотя их синтез и изучение оптических свойств представляет интерес. β-дикетонатные циклы являются потенциальным хромофором дифторида бора, так как представляют собой замкнутую систему полиметилового типа, при этом различные заместители оказывают огромное влияние на люминесценцию. Расположенная вне плоскости скелетной группы делокализованная π-система, в отличие от β-дикетонов, не сбалансирована, из-за чего усложняется влияние заместителей при углеродных атомах на общее распределение электронной плотности [1]. Нами было получено комплексное соединение (II) взаимодействием 4-(n-фениламино)-пент-3-ен-2-она (I) с эфиром трифторида бора по схеме:



Значения частот наиболее интенсивных колебаний рассчитанного и экспериментального ИК спектров значительно совпадают в области до 1600 см⁻¹, различия в области 3000-3500 см⁻¹ могут быть объяснены тем, что рассчитанный спектр не учитывает межмолекулярных взаимодействий.

Согласно квантовохимическому расчету, все одинаковые связи в комплексе имеют равную длину, за исключением связей в хелатном цикле и связей азот-бор, кислород-бор. Фенильный заместитель и хелатный цикл расположены перпендикулярно друг другу (ортогональны), поэтому π-взаимодействие между фенильным и хелатным кольцом невозможно, т.е. фенильное кольцо не должно оказывать значительного влияния на структуру молекулярных орбиталей хелата и его спектроскопические свойства. Хелатный цикл согласно данным расчета является плоским.

Полученный фенилкетоимин и его борный комплекс проявляют люминесцентную активность при облучении УФ-лампой. Кристаллы лиганда и комплекса обладают люминесценцией на длине волны около 340 нм, что характерно для комплексов бора. Для спектров возбуждения и люминесценции как для лиганда, так и хелата характерна концентрационная зависимость, а именно батохромное смещение максимумов при повышении концентрации. Анализ полос люминесценции позволяет сделать вывод, что образуются молекулярные ансамбли разных видов (вероятно, димеры, тримеры, и т.п.). Процесс образования ансамблей увеличивается с увеличением концентрации комплекса и лиганда.

Литература

[1] Б.И. Шапиро. *Ж. успехи химии*, 2006, 5, 484-506.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ШЕСТИКООРДИНАЦИОННЫХ КАТЕХОЛАТОВ ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ(V) С ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

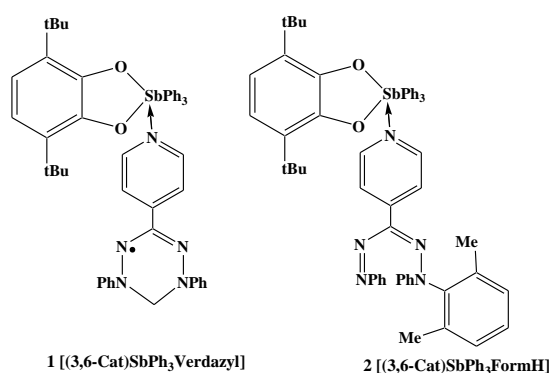
И.В. Смолянинов¹, Н.А. Протасенко², А.И. Поддельский², Н.Т. Берберова¹, В.К. Черкасов²

¹ФГБУН Южный научный центр РАН, Астрахань, Россия

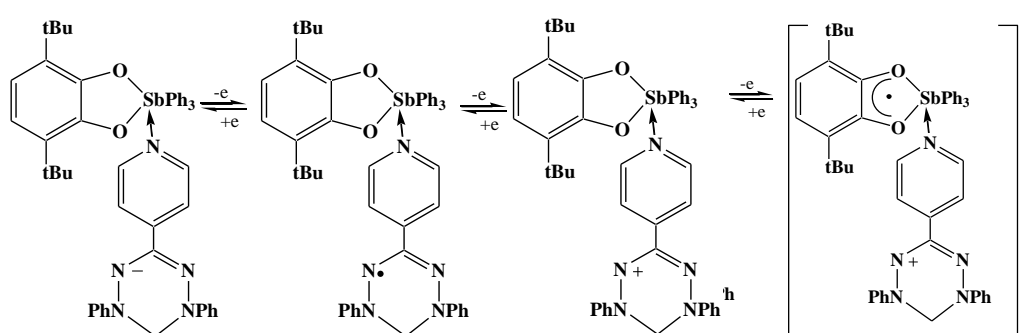
²ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Н.Новгород, Россия

e-mail: thiophen@mail.ru

Методом циклической вольтамперометрии исследованы электрохимические превращения 3,6-ди-*tert*-бутилкateхoлатных комплексов трифенилсурьмы(V), содержащих координированные вердазильный радикал – **1** и формазан – **2**.



Для комплекса **1** характерны три обратимых одноэлектронных редокс-стадии, отвечающих превращениям координированного вердазильного радикала до моноаниона и монокатиона, а также переходу кateхoлат/*o*-семихинон.



Координация формазанового лиганда приводит к увеличению числа редокс-форм комплекса **2**, что обусловлено и редокс-переходами кateхoлат/*o*-семихинон/*o*-хинон и формазан/тетразолиевая соль. Показано, что первичным центром электрохимических процессов окисления/восстановления является формазановый фрагмент. Периферийные редокс-превращения формазана оказывают влияние на механизм окисления кateхoлатного лиганда: вместо двух последовательных стадий наблюдается одна двухэлектронная.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 8, гранта Президента РФ (НШ-271.2014.3, МК-445.2014.3), РФФИ (грант №12-03-00513).

СИНТЕЗ И АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ КАТЕХОЛАТОВ ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ(V) НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ

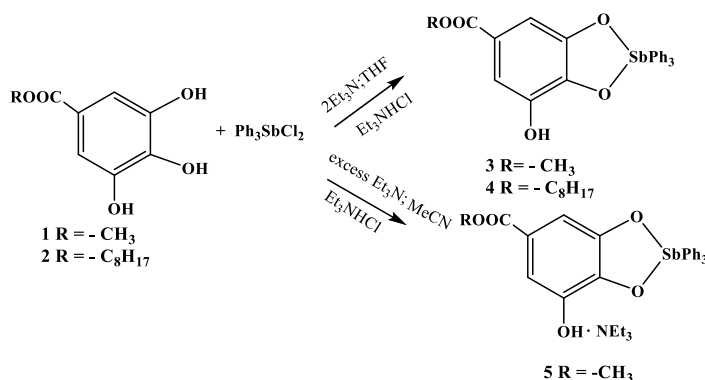
С.А. Смолянинова¹, А.И. Поддельский², И.В. Смолянинов¹, Н.Т.Берберова¹

¹ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия

²ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Н.Новгород, Россия

e-mail: ivsmolyaninov@gmail.com

Проведено взаимодействие Ph_3SbCl_2 с биологически активными лигандами – эфирами галловой кислоты **1,2**. В результате обменной реакции получены два типа соединений: катехолаты трифенилсурьмы(V) – **3,4** и молекулярный комплекс – **5**, содержащий триэтиламин.



Исследована антирадикальная активность соединений **1,3,5** в реакции с дифенилпикрилгидразильным радикалом (ДФПГ), в ходе аутоокисления олеиновой кислоты при 60°C.

N	EC ₅₀ , мкмоль	ЭИ, %
1	10.1±1.2	68.3±1.9
3	12.1±0.8	78.6±1.1
5	11.2±0.6	82.5±0.7

Полученные показатели EC₅₀ (ДФПГ-тест) и ЭИ (эффективность ингибирования аутоокисления олеиновой кислоты) указывают на высокую антирадикальную активность исследуемых соединений. Значения EC₅₀ близки для ранее изученных комплексов трифенилсурьмы(V) с катехолатными лигандами, содержащими донорные заместители [1]. Соединения **1,3,5** проявляют выраженное ингибирующее влияние на процесс аутоокисления олеиновой кислоты. В отличие от соединения **1** комплексы сурьмы(V) **3,5** являются и антирадикальными агентами и деструкторами гидропероксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-445.2014.3) РФФИ (грант №14-03-00578).

Литература

[1] I.V. Smolyaninov, A.I. Poddel'sky, N.A. Antonova, V.P. Osipova, S.A. Smolyaninova, N.T. Berberova. *J. Organometallic Chemistry*. **2011**, 696, 2611-2620.

**ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ
В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ СУЛЬФАТОВ, НИТРАТОВ, ХЛОРИДОВ
НЕОДИМА И ЭЛЕМЕНТОВ IА ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

Д.А. Стороженко, А.Г. Дрючко, Н.В. Бунякина, И.А. Иваницкая, Е.В. Кисляченко

*Полтавский национальный технический университет, Полтава, Украина**e-mail: k22@pntu.edu.ua*

Поиск новых и совершенствование существующих технологических схем получения современных специальных, функциональных РЗЭ-содержащих материалов с использованием многокомпонентных водно-солевых систем предполагает знаний взаимного поведения структурных компонентов на разных стадиях в полных концентрационных соотношениях и широком интервале температур, особенностей механизмов и кинетики превращений, использование исходных веществ высокой чистоты и применение совершенных способов их смешивания. Это обеспечивает получение воспроизводимых структурночувствительных характеристик целевого продукта с заданными свойствами, однородностью, стабильностью.

В сообщении представлены обобщенные результаты проведенных авторами системных исследований физико-химическими методами о природе и свойствах соединений неодима, закономерностях поведения элементов разного электронного строения в модельных водно-солевых системах сульфатов, нитратов, хлоридов путем модификации окружения ионов-лантаноидов структурными компонентами, способными выступать потенциальными частицами-лигандами разной природы, разной пространственной и геометрической формы, размеров – объемных тетраэдрических SO_4^{2-} , планарных NO_3^- , точечных Cl^- ; фазовом содержании в системах; периодичности, особенностях и отличиях в свойствах их соединений, которые, безусловно, имеют как фундаментальную так и прикладную значимость.

Выбор для исследования соединений неодима (представителя редкоземельных элементов цериевой подгруппы) обусловлен существующими статистическими данными о наибольшей вероятности изменения состава или структуры образуемых им соединений при переходе по естественному ряду от лантана до лютеция; температурных сечений – неустойчивостью составляющих кристаллогидратных форм исходных солей.

В изученных системах между структурными компонентами выявлены обменные взаимодействия с образованием новых двойных солей. Их можно рассматривать как смешанные ацидо-молекулярные или ацидокоординационные соединения разной устойчивости. Изучены их количество, состав, концентрационные пределы образования сосуществующих фаз, характер их растворимости. Полученные экспериментальные данные обобщены и сведены в таблицы, используются для графической интерпретации результатов исследования. Построены политермические фазовые диаграммы растворимости. Концентрационным границам насыщенных растворов, из которых выделяются двойные соли, отвечают составы невариантных точек соответствующих изотерм растворимости. Установлены возможные виды соединений, образующие целые классы из своих представителей. Все они синтезированы в монокристаллическом виде. Их индивидуальность подтверждена химическим, рентгенофазовым, термографическим, кристаллооптическим и другими методами анализа. Проведено системное изучение ряда их свойств. Протекающие конкурирующие реакции являются сильнодействующим технологическим фактором, который существенно влияет на изменение активности структурных форм лантаноидов.

НЕОЖИДАННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА Gd(III) С ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИМ 1,3-ДИКЕТОНОМ - ВЛИЯНИЕ ЗНАЧЕНИЯ pH СРЕДЫ НА СТРУКТУРУ КОМПЛЕКСА

И.В.Тайдаков¹, Б.Е. Зайцев²

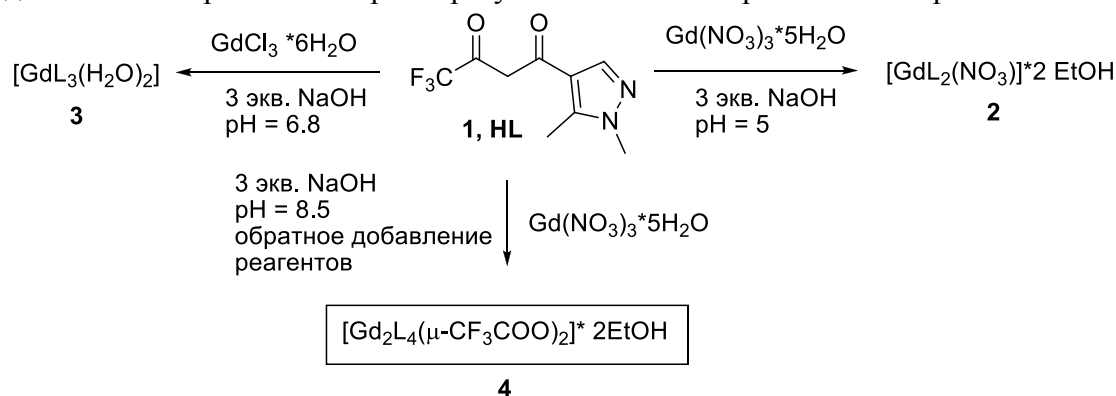
¹Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН), Москва, Россия

²Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

e-mail: taidakov@gmail.com

Одним из наиболее широко применяемых и хорошо изученных методов синтеза нейтральных комплексов РЗЭ с 1,3-дикетонатными лигандами является реакция метатезиса натриевых производных дикетонатов с галогенидами соответствующих РЗЭ. Данный метод был тщательно разработан Мелби с сотр. [1], и обычно приводит к высоким выходам соответствующих комплексов. Как правило, натриевую соль не выделяют, а получают *in situ*, обрабатывая дикетон стехиометрически необходимым количеством NaOH в водно-этанольной среде.

Исследуя комплексообразующие свойства нового лиганда - 1-(1,5-диметил-1Н-пиразо-4-ил)-4,4,4-трифторбутан-1,3-диона (**1**, HL), мы обнаружили, что в зависимости от порядка смешения реагентов и pH образуются комплексы различного строения.



При добавлении NaOH в раствор смеси лиганда и нитрата гадолиния(III) образуется устойчивый комплекс **2**, содержащий ион NO₃⁻, в то время как при использовании хлорида гадолиния(III) в тех же условиях был выделен ожидаемый нейтральный комплекс **3**.

При попытке провести реакцию с нитратом гадолиния при более высоких значениях pH (раствор лиганда смешивали с раствором NaOH, после чего прибавляли соль гадолиния) с целью получения нейтрального комплекса **3**, был неожиданно получен продукт более сложного состава **4**. В нем ион Gd³⁺ координирует 2 молекулы дикетона в анионной форме, и два таких фрагмента объединены вместе двумя карбоксилатными мостиками, образованными анионами трифторуксусной кислоты. Источником их образования, по-видимому, является распад лиганда в щелочной среде по типу ретроконденсации Клайзена. В литературе сведения о подобном влиянии pH на состав комплексов отсутствуют. Структуры и состав всех продуктов были подтверждены методами РСА и элементного анализа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00839-а).

Литература

[1] L. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramson, J.C. Caris. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5117-5123.

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АНАЛОГОВ β -ДИКЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРАГ.О. Третьякова^{1,2}, Е.В. Федоренко¹, А.Г. Мирочник¹, Б.В. Буквецкий¹¹ Институт химии ДВОРАН, Владивосток Россия² Дальневосточный Федеральный Университет, Владивосток, Россия

e-mail: tretyakova_galin@list.ru

β -Дикетонаты дифторида бора являются достаточно известным классом соединений, обладающих интенсивной люминесценцией как в растворах, так и в кристаллах [1]. Интерес к изучению фотофизических и фотохимических свойств β -дикетонатов дифторида бора обусловлен возможностью их использования в лазерной технике [2], создания на их основе мезоморфных систем [3]. Синтетическими аналогами широко известных представителей этого класса соединений, обладающих интенсивной люминесценцией – бензоилацетоната дифторида бора и дибензоилметоната дифторида бора – являются их азотсодержащие производные – 3-амино-1-фенил-2-бутен-1-онат дифторида бора (**1**) и 3-амино-1,3-дифенил-2-пропен-1-онат дифторида бора (**2**). В докладе представлены результаты изучения влияния особенностей молекулярного и кристаллического строения соединений **1** и **2** на их люминесцентные свойства.

Определено кристаллическое строение соединений **1** (рис. 1) и **2** (рис. 2). Показано, что в молекулах **1** и **2** нарушается квазиароматичность хелатного цикла, что приводит к возникновению диеновой структуры

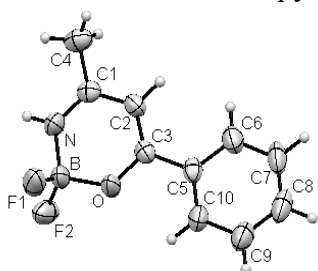


Рис. 1.

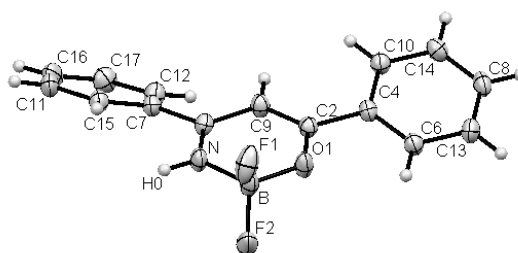
Молекулярное строение **1**

Рис. 2

Молекулярное строение **2**

Спектры люминесценции разбавленных растворов **1** и **2** батохромно смещены относительно спектров соответствующих β -дикетонатов дифторида бора. Спектр люминесценции кристаллов **1** батохромно смещен относительно спектра бензоилацетоната дифторида бора, тогда как спектр люминесценции кристаллов **2** гипсохромно смещен относительно спектра дибензоилметаната дифторида бора. В отличие от молекулы **1**, имеющей плоское строение, фенильные кольца молекулы **2** выведены из плоскости хелатного цикла. Это приводит к уменьшению эффективности π -стекинг взаимодействия в молекулах **2** по сравнению с **1**. Соединение **2** обладает интенсивной фосфоресценцией.

Литература

- [1] А.Г. Мирочник, Е.В. Гухман, В.Е. Карасев, П.А. Жихарева. *Известия АН. Сер. хим.* **2000**, *6*, 1030.
[2] E. Cogne-Laage, J.F. Allemand, O. Ruel, J.B. Baudin, V. Croquette, M. Blanchard-Desce, L. Jullien. *Eur. J.* **2004**, *10*, 1445.
[3] О.А. Туранова, Г.Г. Гарифзянова, А.Н. Туранов. *Журн. общ. Химии.* **2010**, *80*, 1854.

ТИОКАРБАМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ(II)

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

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

e-mail: fomicheva17@yandex.ru

Комплексные соединения рутения с N,S-содержащими лигандами являются объектами многих исследований в виду их возможной каталитической и биологической активности. Тиокарбамид (Thio) играет особую роль в химии и технологии платиновых металлов и используется для их выделения и концентрирования. Реакция с образованием синих тиокарбамидных комплексов рутения(III) используется для определения рутения спектрофотометрическим методом. Однако, в отличие от осмия, конечным продуктом при восстановлении рутения тиокарбамидом являются комплексы рутения(II), которые окрашены значительно менее интенсивно и имеют поглощение в области более 800 нм.

Цель данной работы – определение условий образования и синтез тиокарбамидных комплексов рутения(II), изучение их свойств.

Спектрофотометрическое исследование взаимодействия $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ с Thio (C(Ru) = $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{HCl}} = 1$ и 5 моль/л, соотношение Ru:Thio от 1:2 до 1:100) показало, что при малых соотношениях Ru:Thio образуются в основном хлорокомплексы рутения(III), при соотношении Ru:Thio = 1:6 – 1:20 – как хлоро- так и тиокарбамидные комплексы рутения(III), в избытке тиокарбамида (1:50, 1:100) основной формой является $[\text{RuThio}_5\text{Cl}]^{2+}$. Необходимо отметить, что в растворах не наблюдалось ни количественного образования $[\text{RuThio}_6]^{3+}$, ни восстановления рутения до степени окисления +2.

Дальнейшие исследования проводились при C(Ru) ~ 0,1 моль/л, Ru:Thio = 1:25 и C(HCl) = 1; 6; 10 моль/л. Взаимодействием « $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ » с Thio в 1 и 6 моль/л HCl выделено в индивидуальном состоянии три тиокарбамидных комплекса рутений(II).

Соединение **1** – серо-зеленые прозрачные пластинки, Ru:Thio = 1:4 (химический анализ), комплекс **2** – бежевые продолговатые пластинки, комплекс **3** – оранжево-коричневые шестигранники, Ru:Thio = 1:6.

ИК-спектры соединений близки, содержат полосы характерные для координированных через атом серы молекул Thio, в ДИК полоса поглощения при 269-280 cm^{-1} отнесена к $\nu(\text{Ru-S})$. Отличием ДИК-спектра комплекса **2** является присутствие полосы при 353 cm^{-1} , наиболее вероятно, обусловленной $\nu(\text{Ru-Cl})$.

ЭСП водных растворов соединений **1** и **2** характеризуются полосами поглощения при λ_{max} , нм ($E_{1\%}^{1\text{cm}}$): 823 (15) и 865 (68), соответственно. Резкое увеличение интенсивности длинноволновой полосы поглощения при переходе от **1** к **2**, видимо, связано со значительными изменениями в строении, например, переходом от моно- к биядерному комплексу. Введение избытка тиокарбамида в растворы **1** и **2** приводит к увеличению интенсивности длинноволновой полосы, а в случае **1** еще и смещению до 865 нм.

ЭСП **1** и **2** в кристаллическом состоянии (364, 850 нм и 480, 890 нм) также содержит длинноволновую полосу поглощения, что позволяет отнести полученные соединения к тиокарбамидным комплексам рутения(II).

Соединение **3** согласно данным РСА имеет строение $[\text{RuThio}_6]\text{Cl}_2$. Однако, ЭСП его водного раствора (λ_{max} , нм (ϵ): 485 (290)) не содержит полос в длинноволновой области, характерных для тиокарбамидных комплексов рутения(II). Также не обнаружено полос поглощения в ЭСП **3** в кристаллическом состоянии. Таким образом, присутствие в ЭСП полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} > 800$ нм, по-видимому, не является обязательной характеристикой тиокарбамидных комплексов рутения(II).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИНЕРТНЫМИ КОМПЛЕКСНЫМИ АНИОНАМИ

Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина, Е.В. Черкасова, А.В. Тихомирова, Ю.Р. Гиниятуллина, А.А. Бобровникова, И.В. Исакова, И.П. Горюнова, Ю.А. Михайленко, Н.А. Золотухина, Т.В. Буланова

ФГБОУ ВПО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», Кемерово
e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Двойные комплексные соединения (ДКС) с инертными комплексными анионами, являющиеся перспективными прекурсорами разнообразных функциональных материалов и нанокмозитов, могут быть получены прямым синтезом.

В данной работе осуществлены прямой синтез и исследование ДКС с анионами $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$. В качестве комплексообразователей в катионах выбраны металлы III группы и первого переходного ряда, а также лантаноиды цериевой группы, в качестве нейтральных органических лигандов-диметилсульфоксид (ДМСО), ϵ -капролактан (Cpl), гексаметилфосфортриамид (НМРА). Полученные вещества изучены методами химического, ИК-спектроскопического, термического и рентгеноструктурного анализов. РСА монокристаллов комплексов показал, что получены как ионные, так и полимерные структуры. Как и ожидалось, в соответствии с концепцией ЖМКО полимерные комплексы образованы «мягкими» акцепторами электронных пар (рис.), а ионные – «жесткими».

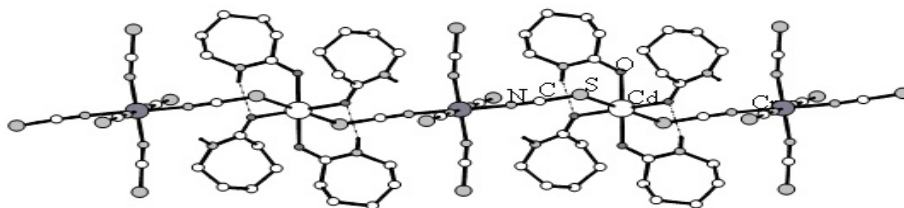


Рис.1. Структурные фрагменты в комплексе кадмия: $\{[\text{Cd}(\text{Cpl})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6]\}^-$.

Интересно отметить особенность ионных комплексов $[\text{Ln}(\text{Cpl})_8]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]_3$, содержащих димерные анионы. Все ДКС с анионами соли Рейнке образуют кристаллосольваты, например, $[\text{La}(\text{ДМСО})_9][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3 \cdot 4\text{ДМСО}$ и содержат аквалиганды в катионе, в то время как большинство соединений с анионом $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ сольватированных молекул не образуют, например $[\text{La}(\text{Cpl})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$.

Установлено, что из водных растворов $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ или $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ и органических соединений при $\text{pH} \leq 3$ выпадают бледно-сиреневые или малиновые кристаллические осадки комплексов с катионами- частично протонированными органическими молекулами, содержащими фрагменты $\text{O} \dots \text{H} \dots \text{O}$ симметричной водородной связи.

Термическое исследование ДКС, что вещества с анионом $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ обнаруживают обратимые термочувствительные свойства. Вещества обратимо изменяют бледно-сиреневую окраску в темно-зеленую при нагревании в интервале температур 200–210°C. Комплексы не плавятся, выдерживают множество циклов нагревания ↔ охлаждения. Обратимое изменение окраски объясняется структурными изменениями в соединениях при нагревании вследствие сильной тенденции к разупорядоченности органических лигандов.

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВИСМУТА(III) С 2,3,4-ТРИГИДРОКСИФЕНИЛАЗО-5'-СУЛЬФОНАФТОЛИНОМ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Х.Д. Нагиев, С.Р. Гаджиева, Дж.А. Алекберов, Р.А. Абдуллаев, Ф.М. Чырагов

Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан

e-mail: xalil-71@rambler.ru

Спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование висмута (III) с 2,3,4-тригидроксифенилазо-5'-сульфонафтолином(R) и поверхностно-активными веществами (ПАВ) - бромида цетилпиридиния (ЦПBr), бромида цетилпиридиния (ЦПCl), бромида цетилтриметиламмония (ЦТМАBr) и Тритона X-114. Установлено, что Bi(III) с реагентом образует окрашенный комплекс с максимальным светопоглощением при 452 нм в кислой среде при pH 0-6,0. $pH_{opt}=2,0-2,5$. В этой среде реагент в растворе проявляется в молекулярной форме, светопоглощение которого максимально при $\lambda=382$ нм. В присутствии ПАВ образуются разнолигандные комплексы Bi(III)-R-ПАВ, при этом наблюдается батохромный сдвиг в спектре поглощения и максимальный выход сдвигается в более кислую среду по сравнению с однороднолигандным комплексом Bi(III)-R. Максимальное поглощение комплексов Bi(III)-R-ЦПBr, Bi(III)-R-ЦПCl, Bi(III)-R-ЦТМАBr и Bi(III)-R-Тритон X-114 наблюдается при 487, 478, 473 и 464 нм соответственно. Выход всех разнолигандных комплексов максимален при pH 1,5-2,0.

Для выбора оптимальных условий изучено влияние концентрации реагирующих веществ, температуры и времени на образование комплексов. Установлено, что все комплексы образуются сразу после смешивания растворов компонентов и отличаются устойчивостью. Так, если однородный комплекс Bi(III)-R устойчив в течение 2 часов и при нагревании до 60°C, то разнолигандные комплексы устойчивы в течение более суток и при нагревании до 80°C. Выход однороднолигандного комплекса Bi(III)-R максимален при концентрации реагента $6,0 \cdot 10^{-5} M$, а разнолигандных комплексов Bi(III)-R-ПАВ - при концентрации реагента $6,0 \cdot 10^{-5} M$ и ПАВ $1,2 \cdot 10^{-4} M$ соответственно. Соотношение компонентов в составе образующихся окрашенных комплексов определены методами сдвига равновесия, изомольных серий и относительного выхода Старика-Барбанеля. Все методы показали, что соотношение компонентов Bi-R. В составе однороднолигандного комплекса – 1:2, а в составе разнолигандных комплексов Bi:R:ПАВ – 1:2:2 (в случае Bi-R-Тритона X-114 – 1:2:1). Методом Астахова определено число протонов, вытесняющихся при комплексообразовании, и подтверждено указанное соотношение компонентов в комплексах. По методу пересечения кривых определены константа устойчивости однороднолигандного комплекса Bi-R и найдено, что $\lg\beta=7,68 \pm 0,12$. Учитывая молярное соотношение компонентов в разнолигандных комплексах, определены их константы устойчивости и установлено, что в присутствии ПАВ примерно на 4-9 порядка увеличивается константа устойчивости комплексов: $\lg\beta(Bi-R-ЦПBr)=16,72 \pm 0,25$; $\lg\beta(Bi-R-ЦПCl)=14,76 \pm 0,20$; $\lg\beta(Bi-R-ЦТМАBr)=13,59 \pm 0,21$; $\lg\beta(Bi-R-Тритона X-114)=11,42 \pm 0,24$. Молярные коэффициенты светопоглощения комплексов Bi-R, Bi-R-ЦПBr, Bi-R-ЦПCl, Bi-R-ЦТМАBr, Bi-R-Тритон X-114 и при λ_{opt} соответственно равны $(1,05 \pm 0,11) \cdot 10^4$, $(2,10 \pm 0,18) \cdot 10^4$, $(1,93 \pm 0,14) \cdot 10^4$, $(1,89 \pm 0,12) \cdot 10^4$ и $(3,75 \pm 0,18) \cdot 10^4$. Установлен линейность градуировочных графиков для определения висмута(III) в виде однородно- и разнолигандных комплексов и сопоставлены их математические уравнения.

Изучение влияние посторонних ионов на определение показало, что в присутствии ПАВ значительно увеличивается избирательность реакции и разработаны методики спектрофотометрического определения его микроколичеств в стандартных образцах на медной и свинцовой основе.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОНАТОВ КОБАЛЬТА(III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н.В. Щеглова, Т.В. Попова, А.С. Печникова, М.Н. Иванова, А.И. Шевченко

Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия
e-mail: ecoanalit@marsu.ru

Кобальт является необходимым микроэлементом живых организмов и участвует в биохимических процессах в составе коферментов с изменением состояния окисления от +1 до +3 [1], а смешаннолигандные комплексы кобальта(III) в N,O-координационном окружении являются перспективными фармакологическими препаратами [2]. В нашей работе исследована возможность стабилизации высокоокисленного состояния кобальта в составе хелатов с этилендиаминтетрауксусной (*edta*) и диэтилентриаминпентауксусной (*dtpa*) кислотами. Синтез комплексонатов кобальта(III) осуществляли с использованием хлорида гексаамминкобальта(III), полученного по известной методике [3], а также окислением хлорида кобальта(II) в водных растворах комплексообразующих реагентов с использованием в качестве реагента-окислителя пероксида водорода.

Оптимальные условия формирования в растворах, состав и термодинамическую устойчивость координационных частиц хелатов кобальта(III) исследовали с использованием спектроскопии в видимой области спектра. Электронные спектры поглощения комплексонатов кобальта(III) дуплетны и характеризуются максимумами полос поглощения при 384, 533 нм и 380, 543 нм *edta*- и *dtpa*-хелатов соответственно. Установлено, что в системе Co(III)-*edta* в водных растворах при pH 7,0-10,0 образуются фиолетовые моноядерные протонированный и депротонированный комплексонаты составов $[CoHedta]^0$ и $[Coedta]^-$, логарифмы констант устойчивости которых соответственно равны 19,72 и 40,13 и хорошо согласуются с литературными данными [4]. В сильнощелочных средах ($\Delta pH=11,9-12,5$) происходит образование интенсивно синего смешаннолигандного комплекса кобальта(III) состава $[CoOHedta]^{2-}$ ($\lg\beta=42,59$). В системе Co(III)-*dtpa* при pH раствора 3,5-7,9 зарегистрировано образование комплексных частиц составов $[CoH_2dtpa]^0$, $[CoHdtpa]^-$ и $[Coddtpa]^{2-}$, для которых $\lg\beta$ составили 18,80; 28,06 и 40,59 соответственно, а в щелочных средах (pH>9,1) регистрируется образование гидроксодиэтилентриаминного моноядерного хелата ($\lg\beta=44,39$). Высокая денататность *dtpa* обеспечивает образование слабокислых средах ($\Delta pH=2,5-6,6$) биядерного депротонированного комплексоната $[Co_2dtpa]^+$ ($\lg\beta=48,72$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Марий Эл (грант №13-03-97059).

Литература

- [1] А.В. Кудрин. *Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии*. **1999**, 3, 19-24.
- [2] Р.И. Якубовская, В.К. Оганезов, И.Я. Левитин, А.А. Панкратов, Л.Н. Бубновская, М.Е. Вольпин, И.И. Ганусевич, С.П. Осинский, А.Л. Сиган, В.В. Сургай, М.В. Цикалова. *Российский химический журнал*. **1998**, 5, 128-140.
- [3] Неорганические синтезы. Под ред. Д.И. Рябчикова. М.: Изд-во иностранной литературы. **1951**, Т.2, 250 с.
- [4] Stability Constants Database SCQUERY. Version 1.38. *IUPAC and Academia software SCQUERY*. **1997**.

**СЕКЦИЯ
«ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ
ХИМИЯ»**

**УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
(20 минут)**

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МАГНИТНОЙ ПОДРЕШЕТКЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

К.В.Боженко^{1,2}, С.М.Алдошин^{2,3}, В.В.Королев³, А.Н.Утенышев²

¹ *Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*

² *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

³ *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

e-mail: bogenko@icp.ac.ru

Выполнено компьютерное моделирование обменных взаимодействий в магнитной подрешетке бифункциональных соединений посредством расчетов комплексов типа $[L_2M_1^{III}LM_2^{II}L_2]^{n-}$ (I), где M_1 и M_2 – трех- и двухвалентные атомы переходных металлов, соответственно, соединенные мостиками L, и n- заряд аниона. Нами показано что, данные комплексы для этого являются оптимальными. Для эффективного поиска компонент магнитной подрешетки с максимальными значениями константы обменного взаимодействия (J), рассчитано более 40 комплексов I ($M_1 = Cr, Fe, Mo, Ru$; $M_2 = Ni, Co, Pd, Tc$; L= оксалат, оксамид, гидроксамат, дитиооксамид) в основном высокоспиновом состоянии с оптимизацией геометрии, (программа GAUSSIAN-03 [1], приближение B3LYP/LANL2DZ). Затем по программе ORCA [2] (приближение B3LYP/TZV) рассчитаны высокоточные значения J, отличающиеся от экспериментальных значений лишь на несколько см⁻¹. Показано, что для переходных 3d металлов наибольшие значения J имеют место в комплексах, содержащих пары Cr^{III}-Ni^{II} и Cr^{III}-Co^{II} с дитиооксамидными лигандами, которые отвечают ферромагнитному обменному взаимодействию. Высказано предположение, что при переходе от 3d- к 4d- металлам константа J увеличивается. При этом в комплексах с дитиооксамидом и оксалатом наибольшие значения J имеют место для пары металлов Cr^{III}-Pd^{II}. Но при увеличении константы J, например, в ряду $J(Cr^{III}-Ni^{II}) < J(Cr^{III}-Pd^{II})$, оказалось, что $J(Cr^{III}-Pd^{II}) \approx J(Mo^{III}-Pd^{II})$. То есть, замена двухвалентного атома 3d металла на двухвалентный атом 4d металла приводит к увеличению константы J, тогда как замена трехвалентного атома 3d металла на трехвалентный атом 4d металла практически ее не меняет. На примере пар металлов Ru-Mn, Ru-Tc, Ru-Ni и Ru-Pd показано, что при переходе от 3d металла (Mn) к 4d металлу (Tc) происходит увеличение абсолютной величины J, имеющей при этом отрицательные значения. Аналогичная закономерность наблюдается и для пар Ru-Ni и Ru-Pd. То есть имеет место усиление антиферромагнитного взаимодействия. Таким образом, гипотеза об увеличении J при переходе от 3d- к 4d- металлам не только подтверждена, но и уточнена. Этот результат может быть полезен химикам при выборе компонент для синтеза магнитной подрешетки бифункциональных соединений. Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова [3].

Литература

[1] Licence to Use Agreement: Gaussian, Inc., 340 Quinpiac Street, Building 40, Wallingford, CT 6492.

[2] F. Neese, ORCA-An ab initio, DFT, and Semiempirical Program Package 2.7–00, Universität Bonn, Bonn, 2009.

[3] Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин Влад.В. Практика суперкомпьютера "Ломоносов" // Открытые системы. - Москва: Издательский дом "Открытые системы", 2012. – 7].

ИСКУССТВЕННЫЙ ФОТОСИНТЕЗ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Комиссаров Г.Г.

Институт химической физики РАН, г.Москва

gkomiss@yandex.ru; komiss@chph.ras.ru

Искусственный фотосинтез (ИФ) – одна из центральных проблем современного естествознания. Решение ее даст новый импульс в понимании механизма природного фотосинтеза, происхождения жизни, откроет новые подходы в разнообразных, практически значимых направлениях – получение органических продуктов (питание, топливо) из углекислого газа и воды под действием видимого света.

Сложность проблемы обусловлена тем, что для разложения воды с выделением молекулярного кислорода необходимо накопить энергию трех-четырёх квантов видимого света. Успех в этом направлении был достигнут в ИХФ РАН. Первое в мире устройство, способное в фотокаталитическом режиме разлагать воду с выделением молекулярного кислорода, было построено в 1969 году. Параметры фотобатареи были таковы: световой потенциал – 2,4В; фототок – 5,4А; квантовый выход фототока – 0,01% [1].

Последующие работы, выполненные в лаборатории, позволили увеличить значение квантового выхода на три порядка [2,3].

Принципиально новый подход к проблеме ИФ стал возможен после того, как в лаборатории фотобионики была предложена и обоснована новая концепция фотосинтеза [2]. Согласно ей источником кислорода (водорода) в природном фотосинтезе служит не вода, а пероксид водорода экзо- и эндогенного происхождения. В работе [4], установлено, что в системе «неорганический углерод, пероксид водорода, фталоцианин» под действием видимого света образуются спирты, кетоны. Этот результат намечает ряд практических приложений.

Литература

1. Комиссаров Г.Г., Шумов Ю.С., Борисевич Ю.Е. Фотовольтаическая батарея – функциональная модель хлоропласта // Доклады АН СССР, 1969, Т.187, №3, 670.
2. Комиссаров Г.Г. Фотосинтез: физико-химический подход, М. УРСС. 2003, 223с.(2006 – стереотипное издание); Komissarov G.G. Fotosintesis: um enfoque fisicoquimico Editirial URSS, 2005, 258.
3. Илатовский В.А., Комиссаров Г.Г. Особенности механизма генерации фототока в пигментных пленках при импульсном освещении // ДАН 2008, Т.420, №1, с.66-69.
4. Комиссаров Г.Г., Лобанов А.В., Неврова О.В. и др. Новый шаг на пути к искусственному фотосинтезу: фотогенерация органических веществ в системе неорганический углерод – пероксид водорода – фталоцианин // Доклады РАН, 2013, Т.453, №4, 1.

ПЛЕНКИ ЛЭНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ – МЕТАЛЛ-АФФИННЫЕ СОРБЕНТЫ.

Суходолов Н.Г.^{1,2}, Шустов В.Э.², Гладилович В.Д.³, Селютин А.А.¹,
Подольская Е.П.^{2,3}

1. Санкт-Петербургский государственный университет
2. ФГБУН Институт аналитического приборостроения РАН
3. ФГБУН Институт Токсикологии ФМБА России
e-mail: sng196505@mail.ru

Уникальность структур, получаемых по методу Лэнгмюра-Блоджетт, обусловила их использование как в фундаментальных, так и в прикладных исследованиях. Метод получения пленок Лэнгмюра-Блоджетт (ПЛБ) позволяет варьировать их свойства, меняя структуру полярной части амфифильной молекулы, состав монослоя, раствора (субфазы). Комплексная оценка физико-химических и поверхностных свойств ПЛБ позволяет прогнозировать возможность их целенаправленного применения. В последние годы большое внимание уделено исследованиям ПЛБ на основе стеаратов трехвалентных металлов, таких как алюминий, железо, иттрий. Пленки Лэнгмюра-Блоджетт или системы, полученные путем диспергирования коллапсированных монослоев стеариновой кислоты, снятых с поверхности водной субфазы, содержащей ионы Fe(III), имеют поверхность, которая состоит преимущественно из ионов железа, надежно связанных с поверхностью твердого тела. Проведенное масс-спектрометрическое исследование состава ПЛБ на основе стеарата железа(III) показало, что основным структурным звеном монослоя является дистеарат железа(III). Это позволило сделать предположение о том, что такие структуры могут служить металл-аффинными сорбентами (металл-хелатными сорбентами - МХС), поскольку третий заместитель при атоме железа может варьироваться, и связь металла с ним слабее, чем с остатками стеариновой кислоты, и за счет координационных взаимодействий иона железа с различными гетероатомами органических соединений возможна их сорбция.

Для подтверждения предположения были проведены исследования ряда поверхностных и сорбционных свойств, как классических пленок Лэнгмюра-Блоджетт на основе стеарата железа, так и коллапсированных монослоев. Сканирующей электронной микроскопией и определением электрокинетического потенциала методами микроэлектрофореза и потенциала течения было показано, что коллапсированные монослои обладают теми же поверхностными свойствами, что ПЛБ, перенесенные на твердую подложку. Соответственно, дальнейшее исследование сорбционных свойств проводили на коллапсированных системах.

В результате работы были определены физико-химические свойства полученных МХС Fe(III): удельная поверхность - 15 м²/г; изоэлектрическая точка - 3.5. Определена сорбционная емкость МХС Fe(III) по пептиду SSNGHV(pY)EKLSI, которая составила 0.035 мкмоль/мг, изучены изотермы сорбции белка казеина быка (*casein Bos Taurus*) и фосфорилированных пептидов, показано, что они соответствуют теории Лэнгмюра. Исследованы специфичность и селективность сорбентов на примере фосфорилированных триптических пептидов казеина быка и синтетических пептидов, фосфорилированным по различным аминокислотам. Показано, что разработанные сорбенты обладают высокой селективностью и могут быть применены для анализа биологических образцов.

Таким образом, регулярная мультимолекулярная структура на основе стеарата железа(III), полученная методом Лэнгмюра-Блоджетт с последующим коллапсированием без переноса на твердую подложку, может быть использована в качестве металл-аффинного сорбента.

**КАТАЛИЗ ПОЛИМЕТАЛИЧЕСКИМИ КЛАСТЕРАМИ,
ФОРМИРУЮЩИМИСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ**

М.В. Цодиков, А.В.Чистяков, О.Г.Эллерт

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН.

Catalysis by polymetallic clusters located on the support surface.

M.V.Tsodikov^a, A.V.Chistyakov^a, O.G.Ellert^b

^a A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS

^b N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry

Матричная изоляция наноразмерных активных компонентов на поверхности носителей позволяет формировать метастабильные гетерометаллические наноразмерные частицы, и, таким образом, оказывать влияние на активность и селективность в гетерогенном катализе. Одним из интересных и важных явлений в этой области является формирование гетерометаллических наноразмерных частиц сплавов и интерметаллических соединений, приводящих к неаддитивному взаимному влиянию компонентов на их каталитические свойства и поведение системы в целом.

В работе представлены ряд результатов последних лет в области изучения эволюции каталитических систем, включающих в себя формирование частиц интерметаллидов и сплавов на поверхности носителей катализаторов. В работе также представлены результаты по изучению оригинальных катализаторов, разрабатываемых в ИНХС РАН, в которых гетерометаллические соединения проявляют полифункциональные свойства в реакциях получения водорода и компонентов топлив на основе природного газа и продуктов переработки биомассы.

ПРЯМАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПРОДУКТОВ БИОМАССЫ В УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

Чистяков А.В., Губанов М.А., Жарова П.А., Цодиков М.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН
tsodikov@ips.ac.ru

Разработка альтернативных источников энергоносителей, базирующихся на основе возобновляемой биомассы, является одним из приоритетных направлений развития химии.

В рамках данного направления были изучены закономерности протекания реакции превращения этанола, как одного из основных первичных продуктов биомассы, в углеводороды различных классов в присутствии наноразмерных биметаллических катализаторов. Найдено, что селективность процесса существенным образом зависит от состава металлокомплексных предшественников и природы носителя. Установлено, что способ предварительной обработки катализатора в значительной степени влияет на структурную организацию активных компонентов и каталитические свойства.

Изучены закономерности совместного превращения этанола с рядом биоспиртов, в т.ч. глицерином, являющимся сопутствующим продуктом производства биодизеля первого поколения. Установлено, что глицерин является наиболее эффективным сореагентом к этанолу в реакциях кросс-конденсации. Его добавка значительно снижает образование легких углеводородов C_1-C_2 и увеличивает на 20-25 % выход целевой алканолефиновой фракции, содержащей до 50 мас.% разветвленных углеводородов.

Установлены возможные интермедиаты и основные маршруты протекаемых с их участием реакций. Так, найдено, что в присутствии промышленного алюмоплатинового катализатора основным маршрутом формирования линейных алканов из этанола является включение этилена в растущую цепь, а в присутствии катализатора $Re-W(Ta)/Al_2O_3$ основным маршрутом образования разветвленных олефинов является альдольная конденсация с участием ацетальдегида, образующегося из этанола.

Использование опытно-промышленного $Pd-Zn/Al_2O_3/ЦВМ$ катализатора, приводит к образованию из этанола, смесей продуктов ферментации и рапсового масла алканароматической фракции углеводородов C_3-C_{12} . При этом катализатор на основе цеолита проявляет существенно более высокую стабильность по ресурсу работы по сравнению с катализатором, полученным на основе оксида алюминия.

Разработаны научные основы оригинального процесса совместного превращения этанола (ферментативных смесей, сивушных масел) и рапсового масла в инертной среде с образованием алканов олефинов и ароматических углеводородов. При этом водород, необходимый для гидрогенолиза С-О связей, образуется непосредственно в ходе реакции за счет ароматизации образующихся интермедиатов.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку работы (гранты 12-03-00489, 12-03-33062, 13-03-12034), Совету по грантам Президента РФ для поддержки молодых учёных грант № МК-5328.2014.3 и ведущих научных школ грант № НШ-5232.2012.3

**СЕКЦИЯ
«ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ
ХИМИЯ»**

**УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
(10 минут)**

ЯМР ^1H ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДОВ С БРОМИДАМИ ТЕТРААЛКИАММОНИЯ

Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Туровский Н.А.

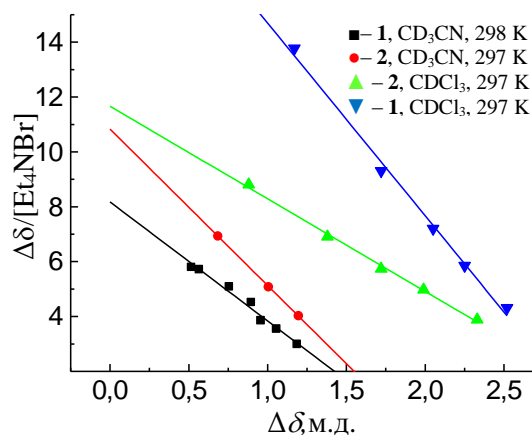
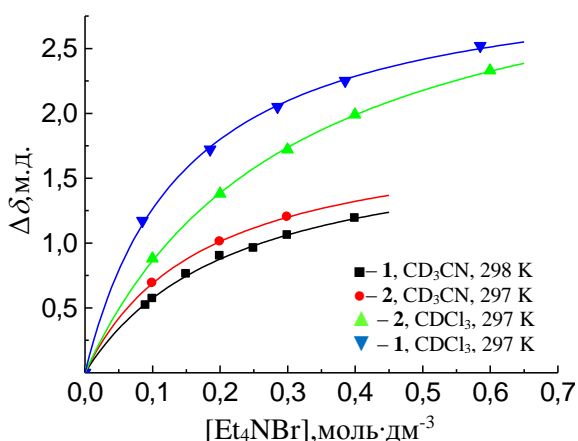
Донецкий национальный университет, Донецк, Украина,

ул. Университетская, 24, 83001

elenaraksha411@gmail.com

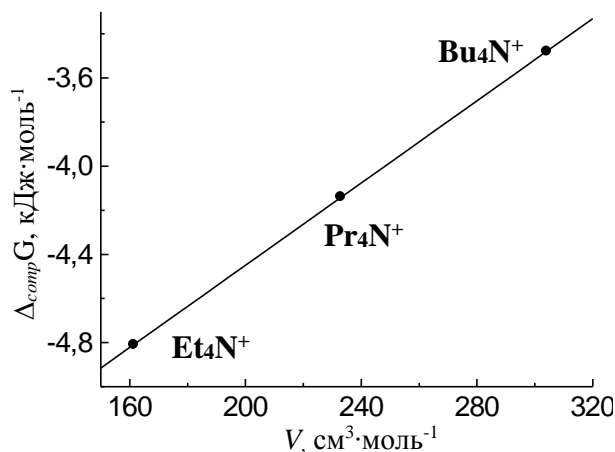
Каталитический распад гидропероксидов является одной из ключевых стадий процесса жидкофазного окисления углеводородов в присутствии четвертичных аммониевых солей. Систематические кинетические исследования выявили наличие стадии комплексообразования между гидропероксидом и катализатором. Целью данной работы является экспериментальное доказательство образования комплекса при взаимодействии гидропероксидов (ROOH) с бромидом тетраалкиламмония (Alk_4NBr) методом ЯМР ^1H спектроскопии и определение термодинамических параметров процесса. В работе использовали гидропероксиды трет-бутила (**1**) и 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила (**2**) и бромиды тетраалкиламмония (Et_4NBr , Pr_4NBr , Bu_4NBr).

Показано, что в присутствии Alk_4NBr происходит сдвиг сигнала протона гидропероксидной группы в сторону слабых полей. Получены нелинейные зависимости величины изменения химического сдвига ($\Delta\delta$) протона гидропероксидной группы в ЯМР ^1H спектре от концентрации соответствующего Alk_4NBr , которые линеаризируются в координатах Фостера-Файфа.



Определены константы равновесия (K_C) в исследуемых системах. Величины свободной энергии Гиббса комплексообразования имеют невысокое отрицательное значение. Величина константы равновесия комплексообразования и устойчивость ассоциатов $\text{ROOH} - \text{Alk}_4\text{NBr}$ уменьшается с увеличением собственного объема катиона соли. Это согласуется с ключевой ролью аниона в активации гидропероксида и регулирующим действием катиона соли.

Обсуждается роль катиона Alk_4NBr в образовании комплекса, а также влияние температуры, растворителя и гидропероксида на параметры комплексообразования.



СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПО ОЛЕФИНАМ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ НАНОСИСТЕМ В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА

М.В. Дементьева, Т.Ф.Шешко, Ю.М. Серов

*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
e-mail: mashadem88@mail.ru*

Важной задачей для создания промышленного процесса синтеза олефинов из оксидов углерода и водорода является разработка высокопроизводительных, высокоселективных и слабоуглероживающихся каталитических систем и изучение механизма этой реакции.

Для решения поставленной задачи были проведены две серии экспериментов. В первой – гидрирование СО и СО₂ проводили на каталитических системах, представляющих собой наночастицы железа, полученные методами испарения-конденсации (IC) и плазмохимическим (PC), и введенные в инертный носитель (γ -Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂), в MnO₂ или в MnO₂/Al₂O₃. Вторые каталитические системы имели слоистую структуру: первый слой наночастицы Fe, матрицированные в инертном носителе; второй слой – изолирующий; третий - наночастицы MnO₂ в инертном носителе.

Реакции гидрогенизации моно- и диоксида углерода изучали в проточной каталитической установке при атмосферном давлении и соотношении компонентов [CO:H₂] = 1:1, 1:2, 1:4, [CO₂:H₂] = 1:2, 1:4 и [(CO₂+CO) : H₂] = 1:2, 1:4 с последующим хроматографическим (Кристалл 5000) анализом реактантов и продуктов. Перед началом каталитических опытов образцы катализаторов подвергались обработкам: термической в потоке He, восстановительной в потоке H₂ или водородной плазмой.

Состав приповерхностного слоя катализаторов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе XSAM-800 фирмы Kratos, форму и размер частиц порошков - методом просвечивающей электронной микроскопии (ЭМВ-100Л), удельную поверхность порошков - методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота.

Сравнение результатов экспериментов по гидрированию СО, полученных на катализаторах, содержащих наночастицы железа и оксида марганца показывает, что удельная каталитическая активность ($W \cdot 10^6$, моль/час*г_{аф}) и селективность в образовании этилена и парафинов определяется природой носителя, а также способом активации катализатора: наименьшей селективностью по олефинам обладал катализатор со слоистой структурой, для которого затруднена транспортировка активных частиц через разделительный слой, а наибольшей – 5%Fe-5%MnO₂/ZrO₂, подвергшийся обработке водородной плазмой. В результате последней происходит активация поверхности катализаторов, частичное ее восстановление и формирование на поверхности активного атомарного водорода. Различия в каталитической активности биметаллических образцов могут быть связаны с различной скоростью диффузии слабосвязанного водорода (H₁) по поверхности катализаторов через границы контакта между частицами металлов (спилловерный эффект), так и с существованием джамповер-эффекта. Образующиеся по диссоциативному механизму C* и СН_x-радикалы гидрируются на железных центрах как до олефинов, так и до парафинов. В тоже время часть СН_x-радикалов может перемещаться через газовую фазу к поверхности марганца. Так как на поверхности последнего отсутствует атомарный водород, то дальнейшего гидрирования СН_x-радикалов до парафинов не происходит, а имеет место совместная рекомбинация этих частиц в основном до олефинов.

Работа выполнена в рамках проекта У.М.Н.И.К.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗИСТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ БРОМБЕНЗОЛА С ЦИНКОМ В N,N-ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ

М.А. Ефимова, А.М. Егоров

Тульский государственный университет, Тула, Россия
e-mail: efimova.maria92@list.ru

Исследование кинетики реакции проводили в специально созданной установке. Реактор установки представлял собой термостатируемый стеклянный сосуд (внутренний $d=65$ мм) с пришлифованной стеклянной крышкой, имеющей отверстия для термометра, датчика, механической мешалки с регулируемым числом оборотов, обратного холодильника и подачи газа.

Датчик представлял собой стеклянную трубку со стандартным шлифом НШ-14, через которую пропущена цинковая проволока в виде петли в ПВХ трубчатой изоляции. Длина незащищенной части петли 200 мм. Изолирование внутренней части датчика от реакционной среды осуществлялось с помощью съемных тефлоновых колпаков с силиконовой прокладкой.

Измерение электросопротивления проводили с помощью цифрового миллиомметра ГОМ-802А. Класс точности прибора составлял 0,03. Чувствительность прибора позволяла измерять низкие электросопротивления до 10^{-6} Ом, по 4-х проводной схеме с высокой точностью, независимо от длины соединяющихся проводов. Полученный сигнал преобразовывался в цифровой код с помощью 12-разрядного интерфейса RS-232А и поступал на персональный компьютер. Для визуального контроля времени применяли цифровой электронный секундомер СЭЦ-100. Непрерывная запись величины также осуществлялась с помощью компенсационного самопишущего потенциометра КСП-4 с быстродействием 1 с. Измерение в ходе эксперимента электросопротивления проволоки во времени позволяло рассчитать значение скорости реакции. В качестве образцов использовали металлические цинковые проволоки марки ZN005132 Goodfellow Corp; чистотой $(99,995 \pm 1.0 \cdot 10^{-4})\%$, диаметром $1,00$ мм $\pm 0,01\%$, длиной $150-200$ мм $\pm 0,1\%$. Количественный анализ металлических примесей в цинковой проволоке проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе GBC AVANTA PM (Австралия) по стандартной методике.

Взаимодействие бромбензола с цинком в N,N-диметилацетамиде (ДМАА) осуществляли в атмосфере сухого и чистого аргона при семи температурах: 293К; 298К; 303К; 313К; 333К; 343К; 353К. В качестве инертного растворителя применяли бензол.

Вид полученных кривых позволял предположить, что исследуемая реакция протекала по механизму Лэнгмюра - Хиншельвуда, при адсорбции бромбензола и ДМАА на различных активных центрах поверхности металла:

Выражение для скорости реакции:

$$w = \frac{kK_1K_2[C_6H_5Br][ДМАА]}{1 + K_1[C_6H_5Br] + K_2[ДМАА] + K_1K_2[C_6H_5Br][ДМАА]}$$

K_1 и K_2 – константы равновесия адсорбции бромбензола и ДМАА k_3 – константа скорости химического процесса. $k = k_3 \cdot N_1 N_2$, N_1 и N_2 – число активных центров адсорбции на поверхности цинка.

Проведена статистическая обработка результатов. Систематическая ошибка измерения скорости составила 0,04%.

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФЕРРИТОВ ГАДОЛИНИЯ И СТРОНЦИЯ

Т.А. Крючкова¹, И.А. Хайруллина¹, Т.Ф. Шешко¹, Ю.М. Серов¹,
И.В. Числова², И.А. Зверева²

¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: tatyanakruychkova@mail.ru

Объектами исследования каталитических свойств в отношении углекислотной конверсии метана (получение синтез-газа) являлись наноструктурированные перовскитоподобные ферриты гадолиния и стронция $GdFeO_3$, $GdSrFeO_4$, $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$. Исследованные сложные оксиды $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, где $n=1,2,3,\dots,\infty$ относятся к перовскитоподобным фазам Раддлсдена—Поппера и построены по блочному принципу из взаимопроникающих (2/1 тип сочленения) фрагментов структур перовскита (P) ABO_3 и каменной соли (RS) AO с последовательностью чередования слоев ... $(P)(P)(RS)(P)(P)(RS)$

Нанодисперсные слоистые перовскитоподобные ферриты синтезированы по керамической и золь-гель технологиям с использованием цитрат-нитратной и глицин-нитратной методик. Методы исследования: рентгенографическое, микроскопическое, фотонно-спектроскопическое - показали, что феррит $GdFeO_3$ со структурой перовскита находится в нанокристаллическом состоянии, а слоистые перовскитоподобные ферриты гадолиния и стронция $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$ - в субмикроструктурном.

Каталитическую активность определяли, подавая смеси метана с диоксидом углерода при различных соотношениях компонентов $[CH_4:CO_2] = 1:1$. Опыты вели в проточной каталитической установке при атмосферном давлении и объемных скоростях 1,5 – 5,0 л/ч, в интервале температур 423-1173 К. Анализ продуктов осуществлялся хроматографически на приборе Кристалл 2000М.

На исследованных оксидах конверсии CH_4 и CO_2 достигали 35 и 55 % соответственно при 1223К. Несмотря на высокие температуры, активность катализаторов не снижалась в течение 30ч, зауглероживание поверхности не обнаружено. Каталитическая активность в конверсиях CH_4 и CO_2 увеличивалась в ряду $SrFeO_{(3-x)}$, $GdSrFeO_4$, $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$, $GdFeO_3$, т.е. наблюдалась корреляция между $n=1,2,3,\dots,\infty$ и α (CH_4 и CO_2). Максимальный выход продуктов CO и H_2 был на $GdFeO_3$, имеющего структуру искаженного перовскита ($n=\infty$) и наименьший размер частиц. На всех остальных сложных слоистых оксидах с $n=1,2$ количества образующихся продуктов были сравнимы. Гетеровалентное состояние железа с кислородными вакансиями, вероятно, оказывает благоприятное влияние на поверхностные окислительно-восстановительные процессы и активацию CO_2 . При температурах выше 1023 К наблюдалось образование небольших количеств углеводородов C1-C3.

На всех системах количество образующегося CO было в несколько раз больше H_2 , а энергии активации образования CO оказались ниже соответствующих значений для H_2 . Данные результаты, вероятно, связаны с параллельным протеканием углекислотной конверсией метана и реакции, обратной паровой конверсии CO, о чем свидетельствовало образование H_2O . Повышение температуры подавляло вторичный процесс.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 14-03-00940 А).

СОЗДАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНЫХ БЛОКОВ НА ОСНОВЕ КОНВЕРСИИ ТОПЛИВ

Н.А. Яштулов¹, М.В. Лебедева¹, А.А. Ревина², В.Р. Флид¹

¹Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
e-mail: lebedevamv221087@mail.ru

Разработка и создание автономных источников энергии (АИЭ) на базе высокоэффективной конверсии топлив является принципиальной научной проблемой современной энергетики и нанотехнологии. В настоящее время все большую актуальность приобретают топливные элементы с твердым полимерным электролитом (ТЭПЭ), благодаря их обширному применению в стационарной технике и в мобильной электронной аппаратуре. В качестве электролита в ТЭПЭ выступает ионообменная мембрана, обеспечивающая униполярную проводимость с переносом заряда по ионам водорода [1-3].

В качестве наноструктурированных матриц-подложек в нашей работе были использованы твердые полимерные мембраны (ТПМ) типа Nafion с толщиной менее 0,2 мм. Модифицирование наночастицами (платиновых и неблагородных) металлов поверхности, а также объема ТПМ, способствует дополнительному каталитическому окислению водородсодержащих топлив (H₂, CH₃OH, HCOOH и др.) Введение наноразмерных металлов в ТПМ и применение систем типа «ядро-оболочка» повышает каталитическую и функциональную активность металлополимерных наноконкомпозитов и снижает расход дорогостоящих катализаторов платиновой группы [1,2].

Целью работы является создание высокоактивных и стабильных наноконкомпозитных мембранных материалов для эффективной конверсии топлив-восстановителей в мембранно-электродных блоках АИЭ нового поколения с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Синтез полимерных наноконкомпозитов осуществлялся радиационно-химическим восстановлением ионов платиновых металлов в водно-органических растворах обратных мицелл [2,3]. Применение в синтезе обратных мицелл в качестве нанореакторов позволяет получать устойчивые наночастицы металлов с контролируемыми размерами и формой. Изучение физико-химических характеристик наночастиц и наноконкомпозитов осуществлялось при помощи комплекса методов спектрофотометрии, электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, циклической вольтамперометрии. Было обнаружено, что при уменьшении размеров наночастиц металлов (менее 8 нм) каталитическая активность металлополимеров (плотность тока, каталитически активная площадь поверхности) в реакциях окисления водорода и муравьиной кислоты существенно возрастает [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №13-08-12407 офу_м2).

Литература

- [1] Н.А. Яштулов, А.А. Большакова, А.А. Ревина, В.Р. Флид. *Известия РАН*. **2011**, 8, 1557-1561.
- [2] Н.А. Яштулов, А.А. Ревина, М.В. Лебедева, В.Р. Флид. *Кинетика и катализ*. **2013**, 3, 336-339.
- [3] N. Nakagawa, Y. Kaneda, M. Wagatsuma, T. Tsujiguchi. *Journal of Power Sources*. **2012**, 199, 103-109.

АКТИВНОСТЬ ПРОКАЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Ag,Cu,Au/TiO₂ В РЕАКЦИЯХ ДЕГИДРАТАЦИИ И ДЕГИДРИРОВАНИИ ЭТАНОЛА

До Тхюи Май, А.И.Пылинина, И.И.Михаленко

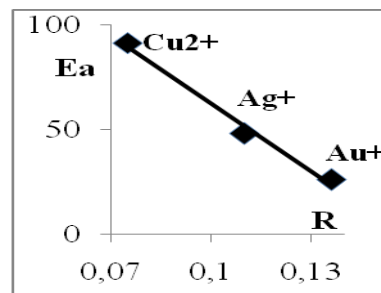
Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
e-mail: imikhalenko@mail.ru

Получение водорода и других ценных продуктов из биоэтанола – важная задача каталитической химии в безотходных и экологически чистых процессах.

В настоящей работе исследовалось влияние модификаторов (М) поверхности диоксида титана (анатаза) в виде ионов серебра, меди и золота и процедуры прокаливания на активность нанесенных катализаторов в превращениях этанола в проточных условиях при 150–400°C. Содержание М задано из расчета заполнения 1 монослоя поверхности TiO₂ модификатором, введенным пропиткой TiO₂ растворами AgNO₃, CuCl₂ и AuCl₃ с термообработкой при 180 °С (серия I) и дополнительным прокаливанием при 450 °С (II). Перед катализом все образцы выдерживались в токе гелия при 400°C. Состав реакционной смеси при повышении температуры анализировали газохроматографическим методом. При T < 350°C основным продуктом был альдегид (90-100%), а при T > 350°C образуется этилен и диэтиловый эфир с селективностью 35-50%.

Установлено, что прокаливание TiO₂ увеличивает выход альдегида в 2-3 раза раз за счет образования новых активных центров, например, вакансий кислорода, без изменения E_a реакции. Также увеличивается и выход олефина за счет уменьшением E_a (таблица). Значения E_a изменяются в ряду E_{a,1} ≤ E_{a,3} < E_{a,2}, что говорит о различии центров реакций дегидратации (2,3) и дегидрирования (1). Для образования альдегида в случае прокаленных образцов наблюдается линейная корреляция E_{a,1} с радиусом ионов R (нм).

Продукт	TiO ₂		Ag/TiO ₂		Cu/TiO ₂		Au/TiO ₂	
	I	II	I	II	I	II	I	II
1. Альдегид	44	47	27	48	58	92	28	26
2. Олефин	163	141	105	139	111	144	136	81
3. Эфир	82	81	нет	51	59	132	67	80



Наибольшей активностью обладает образец Cu/TiO₂, но после прокаливания его она снижается. Активность Au/TiO₂ серий I и II в образовании альдегида одинаковая, но в реакции дегидратации она уменьшается. Только образец Ag/TiO₂ серии II, как TiO₂, показал рост активности при температурах катализа выше 350°.

Для всех систем имеет место линейный компенсационный эффект $\ln N_0 = A + BE_a$ (ЛКЭ), где N₀ – предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса. Параметры A и B одинаковые для реакций дегидратации – внутримолекулярной (2) и межмолекулярной (3) – следовательно, образование этилена и эфира происходит на одних и тех же центрах. Реакция (1) протекает на центрах электроноакцепторного и электронодонорного типа и прямая ЛКЭ не совпадает с ЛКЭ реакций 2 и 3, протекающих на кислотных центрах. Отметим, что кроме корреляции E_{a,1} с радиусом иона М у образцов серии II есть линейная корреляция значений E_{a,1} со стандартным потенциалом восстановления ионов Ag⁺, Cu⁺², Au⁺³ до Ag⁰, Cu⁺, Au⁺, что указывает на изменение заряда М в реакции (1).

СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ СУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩЕГО АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИАМИДА С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ ИОНАМИ $Cu(II)$ И $Ni(II)$

И.А. Небукина¹, Н.Н. Смирнова¹

¹Владимирский государственный университет им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, г. Владимир, Россия
e-mail: irinanebukina@rambler.ru

Создание высокоэффективных полимерных пористых мембранных материалов с регулируемыми сорбционными и разделительными свойствами – одно из динамично развивающихся направлений мембранной науки. Известно, что основными характеристиками адсорбирующей поверхности являются ее энергетические (в простейшем случае, степень гидрофобности или гидрофильности) и электрохимические свойства. Можно полагать, что механизм сорбции на разделительной поверхности мембран определяется, прежде всего, природой материала, из которого они изготовлены.

В качестве объектов исследования в настоящей работе использовали полученные фазоинверсионным методом мокрого формования образцы пористых мембран на основе сополимеров ароматического полиамида (ПА) различного состава, содержащих фрагменты с сульфонатными группами. Особенность полимерных материалов с реакционноспособными функциональными группами заключается в возможности их модификации путем иммобилизации на поверхности различных соединений. В настоящей работе рассматривалась возможность иммобилизации ионов тяжелых металлов $Cu(II)$ и $Ni(II)$.

Результаты элементного анализа и ИК -спектроскопические исследования указывают на тот факт, что ионы металлов в мембранах, главным образом, взаимодействуют с сульфонатными группами.

Исследования десорбции $Cu(II)$ и $Ni(II)$ в воде, 1.0 М KSCN и 0.1 М ЭДТА позволили установить, что количество выделенного из материала металла с помощью выбранных десорбирующих реагентов составляет ~ 0.1, 5.0 и 75.0 % соответственно, что свидетельствует о достаточной устойчивости образованных в модифицированных системах связей.

Иммобилизация ионов $Cu(II)$ и $Ni(II)$ приводит к изменению сорбционных характеристик исследованных мембран по отношению к бычьему сывороточному альбумину (BSA).

Сравнительный анализ сорбционной активности исходных и модифицированных мембран позволил сделать вывод относительно природы сил, определяющих сорбцию белковых макромолекул из растворов на их поверхности. Установлено, что в зависимости от природы противоиона в ионогенных группах сульфонатсодержащего ароматического полиамида, доминирующий вклад в сорбционные процессы в исследованных системах вносят электростатическое взаимодействие белок/мембрана и/или комплексообразование молекул BSA с иммобилизованными на материале ионами тяжелых металлов. На это, в частности, указывает наличие взаимосвязи pH среды, определяющей заряд белковых макромолекул, электроповерхностных свойств полимерного материала и присутствия в нем ионов $Cu(II)$, $Ni(II)$ с его сорбционной активностью по отношению к BSA.

Полученные результаты позволяют синтезировать материалы с регулируемыми сорбционными свойствами, которые могут представлять интерес в процессах очистки препаративных количеств белков.

КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА В РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В МОЛЕКУЛЯРНОМ ВОДОРОДЕ

А.А. Одинцов¹, М.О. Сергеев¹, А.А. Ревина², О.А. Боева¹

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
e-mail: AlexanderOdintsov@yandex.ru

Как известно, массивное золото не проявляет каталитической активности (КА) в отношении реакций, протекающих с участием молекулярного водорода в области отрицательных температур, без предварительной активации.

В работе В.В. Городецкого, В.И. Савченко и Г.К. Борескова [1] показано, что активация массивных плёнок золота для реакций с участием водорода возможна за счёт адсорбции предварительно атомизированного водорода.

Возможен иной подход к активации золота в отношении реакции изотопного обмена, который основан на размерном эффекте.

В работе синтезированы в обратномцеллярном растворе [2] наночастицы (НЧ) золота различных размеров (0,7 нм; 1,4 нм; 1,7 нм; 4,2 нм), которые нанесены на оксид алюминия.

В результате экспериментов, проведённых в широком диапазоне температур от -196 °С до 25 °С, показано, что при переводе золота в нанодисперсное состояние, реакция гомомолекулярного изотопного обмена водорода начинает протекать со значительной скоростью. Таким образом, с помощью размерного эффекта удалось активировать золото.

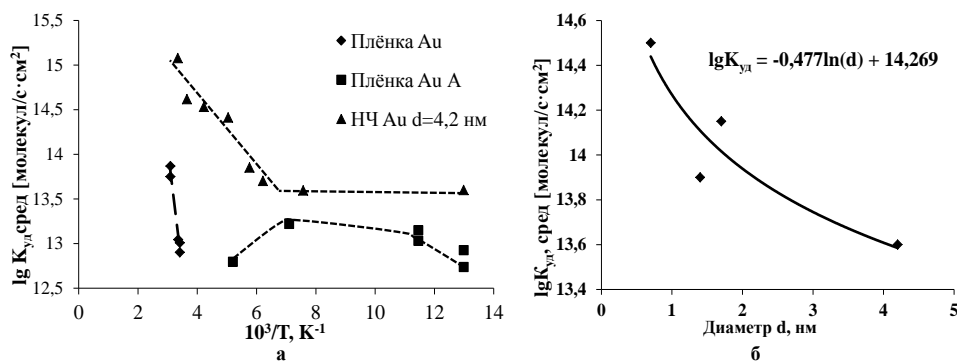


Рис. 1. (а): Сравнение УКА образца Au/ γ -Al₂O₃ со средним размером частиц 4,2 нм (НЧ Au d=4,2 нм) и активированной (плётка Au А) и не активированной (плётка Au) плётки золота; (б): Зависимость УКА при T=-196 °С наночастиц золота от их размера.

Выявлена зависимость удельной каталитической активности (УКА) наночастиц золота от размера, которая представлена на рис. 1(б).

Литература

- [1] Г.К. Боресков, В.И. Савченко, В.В. Городецкий. Влияние адсорбции атомарного водорода на каталитическую активность меди и золота в реакции дейтеро-водородного обмена. Доклады Академии наук СССР. 1969. Том 189, №3.
- [2] Ревина А.А. Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения. Патент РФ №2312741. Бюл. 35. 2007.

**ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС АКТИВНОСТИ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ
Na_{0,75}M_{0,125}Zr₂(PO₄)₃, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ,
В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ДЕГИДРИРОВАНИИ ПРОПАНОЛА-2**

Е.И. Поварова, А.И. Пылинина, И.И. Михаленко

Российский университет дружбы народов, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6
eipovarova@mail.ru

Твердые электролиты семейства натрий-цирконий фосфатов (NZP) имеют каркасное строение, высокую катионную проводимость, термическую и химическую устойчивость и представляют интерес как катализаторы с легко варьлируемым составом.

Образцы состава Na_{0,75}M_{0,125}Zr₂(PO₄)₃, где M²⁺=Ni, Co, Cu были получены «золь-гель» синтезом и охарактеризованы методами РФА, РЭИА, СЗМ, БЭТ. Дегидрирование пропанола-2 проводили в проточной установке в интервале температур 250-400°С с хроматографическим анализом. Изменение каталитической активности NZP под действием реакционной среды изучали в цикле **нагрев** ↑ – **охлаждение** ↓, которое можно выразить как процентное изменение выхода продукта $\Delta N = \frac{N_{\downarrow} - N_{\uparrow}}{N_{\uparrow}} \times 100\%$.

Температурный гистерезис, выраженный значениями ΔN, может быть отрицательным (против часовой стрелки) или положительным (по часовой стрелке) с дезактивацией или активацией катализатора соответственно. Последнее связано с образованием новых, более активных каталитических центров и/или уменьшением энергии активации реакции.

Гистерезис по выходу кетона (ΔN) и сравнение параметров уравнения Аррениуса в режиме нагрева (↑) и охлаждения (↓) катализаторов M_{0,125}-NZP

M ²⁺	опыт	ΔN, %			ΔE _a = E _a ↓ – E _a ↑, кДж/моль	ΔlnN ₀ = lnN ₀ ↓ – lnN ₀ ↑
		300°С	320°С	380°С		
Cu	1	+20	+15	0	16	3.5
	2	-49	-35	-28	36	6.7
Co	1	+30	+20	+23	26	5.8
	2	+20	+100	+28	1	0.9
Ni	1	-64	-57	0	19	3.3
	2	-79	-84	-92	-57	-14.1

Установлено, что значения ΔN зависит от температуры и состава образца: для Cu- и Ni-NZP наблюдается только отрицательный гистерезис, тогда как для Co – положительный. Рост ΔN в ряду Ni→Cu→Co для исходной поверхности (опыт 1) согласуется с увеличением числа активных центров – значением пред-фактора lnN₀.

В повтором опыте с Co-NZP гистерезис с ΔN > 0 сохраняется и при температуре реакции 320°С достигает 100% при сохранении значения энергии активации реакции E_a. Наибольшая дезактивации в режиме охлаждения катализатора наблюдается у Ni-NZP, что связано с резким уменьшением числа активных центров с высокой теплотой адсорбции.

Таким образом, показано влияние на активность в разложении пропанола-2 на NZP влияние не только режима проведения реакции и реакционной среды, но и иона-модификатора M, определяющим знак температурного гистерезиса, который зависит от изменения, как числа, так и природы каталитически активных центров M.

ДЕСТРУКЦИЯ ХЛОРФЕНОЛОВ НА ОКСИДНЫХ И ПЛАТИНИРОВАННЫХ АНОДАХ

М.М.Салех, Е.Н.Колосов.

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

e-mail: yakoob2004@yahoo.com

В последние годы анодное электрохимическое окисление токсичных органических веществ (фенол и хлорфенолы), трудно поддающихся биodeградации в водных средах, изучается очень широко. Повышение эффективности разложения зависит от выбора катализаторов жидкофазной электродеструкции хлорорганических соединений. Большинство из применяемых сегодня катализаторов анодного окисления гербицидов составляют платиновые, платинированные или допированные бором алмазные электроды. В работе изучены скорости окисления хлорфенолов на относительно дешевых оксидных электродах SnO_2/Ti и IrO_2/Ti и платинированном титановом электроде Pt/Ti в кислой и щелочной средах.

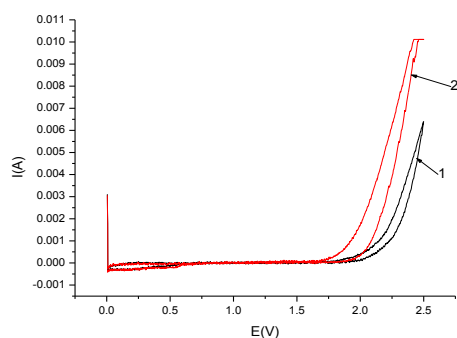


Рис.1. I-E зависимости для SnO_2/Ti в фоновом растворе $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ (1) и $(0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 3\text{-хлорфенол}(10^{-3}\text{M}))$ (2).

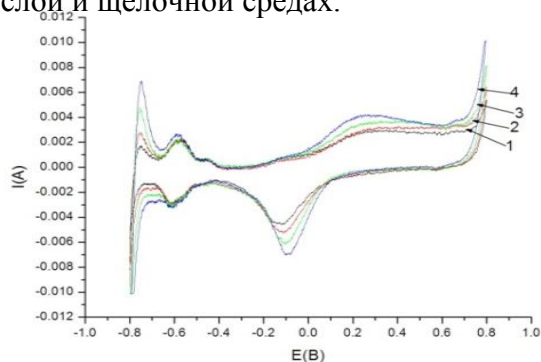


Рис. 2. I-E зависимости окисления 3-хлорфенола (10^{-2}M) $1,0\text{M NaOH}$ на электроде Pt/Ti при разных температурах 1) 20°C , 2) 30°C , 3) 40°C , 4) 50°C .

Сравнение рис.1 и 2 показывает, что окисление 3-хлорфенола происходит как в кислой, так и в щелочной средах, при этом, на SnO_2/Ti электроде окисление начинается при более высоком анодном потенциале.

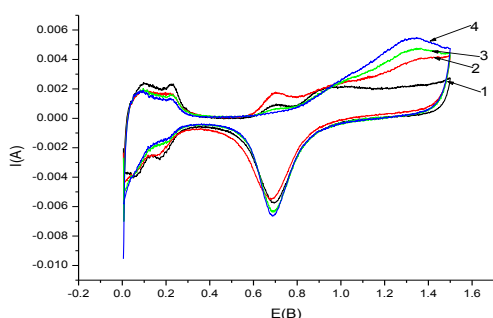


Рис.4. Концентрационная зависимость токов окисления 4-хлорфенола на Pt/Ti электроде в кислой среде

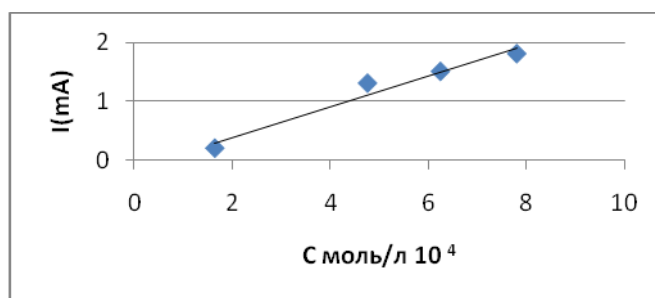


Рис.3. I-E зависимости окисления 4-хлорфенола разных концентраций ($4 > 3 > 2 > 1$) на Pt/Ti электроде

Линейное возрастание токов с ростом концентрации гербицида показывает отсутствие дезактивации Pt/Ti электрода, не обнаружена и дезактивация оксидных электродов.

УГЛЕКИСЛОТНЫЙ РИФОРМИНГ МЕТАНА НА ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ Ni-Co МЕМБРАНАХ

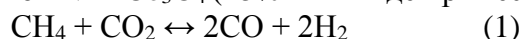
Федотов А.¹, Цодиков М.¹, Антонов Д.¹, Уваров В.², Эллерт. О.³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 29

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Российская Федерация, 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.8

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 31

Изучены закономерности протекания процесса углекислотного риформинга метана (УРМ) (1) при температурах 450-800 °С на пористых керамических Ni-Co мембранах, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из высокодисперсных порошков Ni и Co₃O₄ (+5% Al в виде примеси и пироматериала).



Обнаружен неаддитивный эффект возрастания каталитической активности на Ni-Co мембране состава 50-50%_{масс.}. Удельная производительность по синтез-газу H₂/CO=1 этого образца достигает 90 000 л/ч·дм³, что в ~4 раза выше по сравнению со 100%-ыми Ni и Co мембранами и в ~20 раз больше по сравнению с Ni-Co₃O₄ (50-50%_{масс.}), нанесённым на пористую Al₂O₃ мембрану. Установлено, что активность по синтез-газу (приблизительно в 5 раз) и селективность по водороду (приблизительно на 20%) выше на мембране, чем на гранулированном катализаторе того же состава, что указывает на большую эффективность процесса в мембранном режиме, чем в традиционном. Установлено, что модификация пористых керамических мембран Ce- катализатором увеличивает их активность в ~1,5 раза. Последовательность протекания реакций в процессе УРМ на Ni-Co катализаторе установлена методом термогравиметрии (TG). Структура материалов мембран охарактеризована методами BET, XRD, SEM, TEM, EDX, XAFS. Обнаружена поверхностная сегрегация наноразмерных (10-50 нм) частиц сплава Ni-Co, покрытых оксидной плёнкой (1 нм), со структурой типа «ядро-оболочка» на поверхности Al. Содержание кокса в отработанных образцах незначительное, определено методом элементного анализа CHNS. Устойчивая работа катализатора в УРМ проверена в 50-и часовом эксперименте.

БИЯДЕРНЫЙ НИТРИДО-ХЛОРИДНЫЙ КОМПЛЕКС РУТЕНИЯ(IV) В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ В «ИСКУССТВЕННОМ ФОТОСИНТЕЗЕ»

О.В. Якуткина^{1,2}, З.М. Джабиева²

¹Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова,

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки ИПХФ РАН,
123432, пр. Акад. Семенова 1, Черноголовка, Россия

e-mail: timur@cat.icp.ac.ru

Для преобразования солнечной энергии (СЭ) в энергию химических связей в искусственном фотосинтезе для окисления воды до O₂ используются кроме Mn другие переходные металлы: Co, Ni, Fe, Ru. Рутениевые комплексы как функциональные химические модели кофактора фермента, окисляющего воду в оксигенном фотосинтезе, изучаются более 30 лет. У большинства таких катализаторов число оборотов невелико, и общий выход O₂ в таких системах небольшой. Это связано с рядом недостатков, которыми обладают такого рода комплексы: невысокая активность, из-за наличия органических лигандов в комплексах, которые окисляются быстрее чем вода; низкая стабильность, из-за присутствия лабильной связи Ru-O-Ru.

В настоящей работе представлены синтез, строение биядерного нитридо-хлоридного комплекса рутения(IV) K₄[Ru₂(μ-N)Cl₈]·2H₂O и изучены реакции стехиометрического восстановления комплекса с образованием кислорода, а также реакция окисления воды различными окислителями (Ce⁴⁺, S₂O₈²⁻), катализируемая образующимся кластером. Показано, что нитридный комплекс более устойчив, чем его кислородный аналог, т.к. расстояние Ru – N = 1,71 Å, тогда как Ru – O = 2,18 Å. Электрохимическое поведение комплекса показало, что происходит внутрисферная редокс – реакция между Ru(IV) и координированными молекулами воды, приводящая к образованию Ru(III). Из кинетических исследований реакции самовосстановления комплекса следует, что для её осуществления необходимо объединение четырёх биядерных кластеров в октаядерный нанокластер. При катализированном окислении воды в координационной сфере октаядерного кластера также осуществляются многоэлектронные концертные реакции с участием нескольких молекул воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ РАН (Программа № 1).

ЗАВИСИМОСТЬ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ($\Delta_f G_{M(OH)_n}^0$) ОТ КОЛИЧЕСТВА ГИДРОКСОГРУПП (ОН⁻)

Е.А. Якушева¹, И.Г. Горичев², Т.К. Атанасян²

¹Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, Москва,
Россия

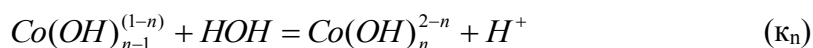
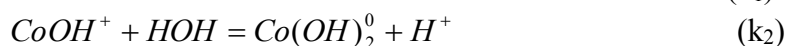
²Московский Педагогический Государственный Университет, Москва, Россия
e-mail: el.yakusheva@yandex.ru

На основе данных потенциометрического титрования растворов кобальта (II) и никеля (II), данных спектрофотометрии при разных значениях pH, рассчитаны константы ступенчатого гидролиза, которые позволили получить согласованные значения зависимости свободной энергии образования гидроксокомплексов металлов от количества OH⁻ групп (табл. 1).

Таблица 1

Количество ОН ⁻ групп (n)	Значения Свободной энергии Гиббса $\Delta_f G_{M(OH)_n}^0$ (кДж/моль)				
	0	1	2	3	4
Co (II)	-12.39	-59.75	-101.74	-139.53	-172.88
Ni (II)	-10.89	-55.59	-95.9	-141.7	-163.4

Представленные значения Свободной энергии Гиббса образования гидроксоионов позволяют рассчитывать константы равновесий ступенчатого гидролиза:



Получена линейная зависимость между Свободной энергией Гиббса и числом гидроксогрупп, которая позволят рассчитать Свободную энергию образования гидроксокомплексов для ионов кобальта (II), никеля (II), марганца (II), меди (II). Эту зависимость отражает уравнение вида:

$$\Delta_f G_{M(OH)_n}^0 - \Delta_f G_{M^{2+}}^0 = 48,9_n^{85} + 2,25n^2$$

Данное уравнение позволяет оценить направленность кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций, растворимость оксидов кобальта, никеля и других оксидов в разных растворах электролитов.

**СЕКЦИЯ
«ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ
ХИМИЯ»**

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЗИТРОНИЯ, ЛОКАЛИЗОВАННОГО В НАНОПОРИСТЫХ МАТРИЦАХ

С.И. Покутний¹, А.П. Горбик²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев, Украина

²Общество с ограниченной ответственностью "Интровижн Ресерч энд Девелопмент",
Москва, Россия

e-mail: agorbyk@gmail.com

К настоящему времени позитрониевые состояния в нанопорах матриц изучены недостаточно как экспериментальными, так и теоретическими методами. Поэтому исследования направленные на решения задач, связанных с взаимодействием позитрония, локализованного в нанопорах матриц, с электромагнитным излучением, являются актуальными как с научной, так и практической точек зрения.

Теоретически исследован энергетический спектр и энергия связи парапозитрония, локализованного в сферической нанопоре твердотельной матрицы, а также их зависимости от радиуса нанопоры.

Показано, что выражения, полученные методом ВКБ, а также с помощью первого порядка теории возмущений, описывающие энергию связи электрон-позитронной пары $E_{ep}^{(n)}(a)$ и полную энергию парапозитрония $W_n(a)$, как функции радиуса a нанопоры, определяются перенормировкой энергии кулоновского взаимодействия электрона с позитроном, а также перенормировкой энергий взаимодействия электрона и позитрона с «чужими» и своими изображениями, возникающими на сферической поверхности раздела (нанопора-матрица), связанной с чисто пространственным ограничением области квантования объемом нанопоры.

Установлено, что связанные состояния электрон-позитронной пары возникают в нанопоре, начиная со значения радиуса нанопоры $a \geq a_c^{(2)} \approx 1,81$ нм (для состояний с $n = 2$) и $a \geq a_c^{(3)} \approx 4,1$ нм (для состояний с $n = 3$). С ростом радиуса a нанопоры, $a > \tilde{a}_2 \approx 50,9$ нм (для состояний с $n = 2$) и $a > \tilde{a}_3 \approx 73,1$ нм (для состояний с $n = 3$), связанные состояния электронно-позитронной пары переходят в состояния объемного парапозитрония.

Обнаруженные особенности парапозитрониевых состояний, связанные с зависимостью их энергии связи $E_{ep}^{(n)}(a)$ и полной энергии $W_n(a)$, от размеров a нанопор, могут представлять интерес для разработки нового метода оптического контроля пористой структуры наноматериалов. Предложенный новый метод определения размеров a нанопор основывается на сравнении экспериментальных спектров поглощения (излучения) позитрония в нанопорах с рассчитанными зависимостями энергетических спектров позитрония от радиуса a нанопор. С помощью предложенного метода можно определить значения радиусов нанопор $a_c^{(2)}$ (для состояний с $n = 2$) и $a_c^{(3)}$ (для состояний с $n = 3$), начиная с которых в нанопорах размером $a \geq a_c^{(2)}$ и $a \geq a_c^{(3)}$ возникают связанные состояния электрон-позитронной пары, а также оценить концентрацию N пор (составляющую величину порядка a^{-3}), а значит и оценить пористость (степень дисперсности) матрицы. Особый интерес разработка такого оптического метода может представлять для контроля возникновения дефектов (например, нанопор) или зародышей новой фазы при электромагнитных, радиационных или тепловых воздействиях на многокомпонентные полупроводниковые наноразмерные структуры, а также влияния экстремальных условий на свойства материалов (взрывной синтез кристаллов и т.п.).

ЭКОЛОГИЧЕСКИ КОМФОРТНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ БЕССВИНЦОВЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Вербенко И.А., Резниченко И.А., Абубакаров А.Г., Андриюшина И.Н.

*НИИ Физики Южного Федерального Университета, Ростов-на-Дону, Россия.
e-mail: iaverbenko@sfedu.ru*

Основой большинства широко используемых современной промышленностью сегнетопъезокерамических материалов (СПКМ) являются твёрдые растворы (ТР) свинецсодержащих сложных оксидов, наиболее распространённая технология которых включает твердофазный синтез и спекание при высоких температурах. Вследствие значительной токсичности соединений свинца в последние годы идёт интенсивный поиск альтернативных материалов. Предпосылками для подобных усилий послужило формирование новой законодательной базы, направленной на защиту экологии природы и человека [Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment]. В НИИ физики ЮФУ уже более 30 лет ведётся работа по поиску, исследованию и внедрению в производство экологически безопасных СПКМ на основе ниобатов щелочных металлов. Однако, разработанные материалы занимают крайне узкий сегмент в спектре применений СПКМ, ориентированный, главным образом, на применение в оборонной промышленности. На современном этапе требуется глобальный переход к использованию несвинецсодержащих материалов, а, следовательно, необходимы снижение себестоимости существующих и разработка новых СПКМ.

В рамках выполнения поставленной задачи нами была разработана методика, позволяющая получить по обычной керамической технологии ряд бессвинцовых СПКМ, которые ранее удавалось спечь только с использованием горячего прессования (ГП) или экзотических, применимых только в лабораторных условиях методов: топомического текстурирования и синтеза в плазменном разряде. Ряд попыток получить аналогичную бессвинцовую керамику предприняты китайскими авторами, в этих случаях использовались сложная схема модифицирования и различные методы дополнительной активации реагентов. В ходе работы удалось изготовить и изучить свойства следующих керамик. Материалы на основе многокомпонентной системы $[(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{1-x}\text{Li}_x](\text{Nb}_{1-y-z}\text{Ta}_y\text{Sb}_z)\text{O}_3$, для которых получены следующие значения электрофизических параметров: $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 330$; $K_p = 0,34$; $|d_{31}| = 58,3$ пКл/Н; $Q_m = 100$; $V_1^E = 4,5$ км/с. Высокоэффективные материалы ПКР-35 на основе системы $\text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ (с практически нулевым уходом резонансной частоты) и ПКР-61 на основе LiNbO_3 (обладающий рекордной рабочей температурой $\geq 1000^\circ\text{C}$), с параметрами $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 155$, $K_p = 0,19$, $|d_{31}| = 11$ пКл/Н, $V_1^E = 5,5$ км/с и $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 48$, $K_p = 0,068$, $|d_{31}| = 3$ пКл/Н, $K_t = 0,31$, соответственно, для которых разработана серийная технология их производства без использования ГП. Полученные в работе материалы могут использоваться в высокочастотных акустоэлектрических преобразователях, ультразвуковых дефектоскопах и толщиномерах для неразрушающего контроля нагретых тел, расходомерах и датчиках контроля процессов, происходящих в различных промышленных энергетических установках.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твёрдых тел» НИИ физики ЮФУ.

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ
П-ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ С ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ**

Е.А. Андрейко, П.Л. Падня, И.И. Стойков

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М.
Бутлерова, Казань, Россия, 420008, ул. Кремлевская, 18
E-mail: melange2004@mail.ru

Создание наноразмерных структур для целенаправленного распознавания субстратов является одним из перспективных направлений современных исследований в супрамолекулярной химии и нанотехнологии. Наноразмерные структуры могут быть получены в результате ковалентного синтеза, либо за счет супрамолекулярной самосборки. Удобным и дешевым способом создания наноразмерных частиц является спонтанная ассоциация определенного числа химических соединений (лигандов) за счет межмолекулярных нековалентных взаимодействий. В качестве базовых "блоков" для синтеза лигандов возможно использование синтетической макроциклической платформы - *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена.

Целью данной работы является изучение закономерностей образования на основе водорастворимых синтетических рецепторов *n*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов, содержащих амидные и четвертичные аммонийные группы, наноразмерных агрегатов (i) в результате самоассоциации, (ii) агрегации с гидроксикислотами. Для количественной характеристики молекулярного распознавания гидроксикислот *n*-трет-бутилтиакаликс[4]аренами методом УФ-спектроскопии были установлены величины констант устойчивости и стехиометрия комплексов «субстрат – макроцикл», образующихся в водной фазе. Было показано, что при взаимодействии *n*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов с гидроксикислотами наблюдается образование комплексов со всеми изучаемыми субстратами со стехиометрией 1:1. Методом динамического светорассеяния показана способность синтезированных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов образовывать самоассоциаты и супрамолекулярные ассоциаты с исследованными «гостями». Установлено, что увеличение размера заместителей при аммонийном атоме азота макроциклов понижает значение минимальной концентрации, при которой в системе образуются самоассоциаты. Методом динамического светорассеяния было показано, что в большинстве случаев самоассоциаты представляют собой сжатые эллипсоиды. Замена заместителей при аммонийном атоме азота *n*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов на сложноэфирные и фталимидные способствует образованию супрамолекулярных частиц на основе макроциклов и гидроксикислот с молекулярными массами более 3000 кДа. Установлено, что при добавлении к макроциклам гидроксикислот, наноразмерные частицы образуются при более низких концентрациях по сравнению с формированием самоассоциатов на основе *n*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов. Показано, что агрегаты на основе макроциклов и гидроксикислот обладают относительно большими значениями молекулярных масс по сравнению с молекулярными массами самоассоциатов.

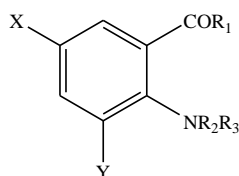
Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ Российской Федерации - стипендии Президента Российской Федерации (СП-1753.2012.4).

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДОВ РМЗ И АМ1 ДЛЯ РАСЧЁТА КОНСТАНТ КИСЛОТНОСТИ N-ЗАМЕЩЕННЫХ МОНО(ДИ)ГАЛОГЕН(Н)АНТРАНИЛОВЫХ КИСЛОТ, ИХ АМИДОВ И ГИДРАЗИДОВ

К.В. Андрюков, Л.М. Коркодинова

Пермская государственная фармацевтическая академия, Пермь, Россия
e-mail: k_andrukov@mail.ru

Расчёт структурных дескрипторов N-замещенных моно(ди)галоген(Н)антраниловых кислот, их амидов и гидразидов (24 соединения) проведен полуэмпирическими методами РМЗ и АМ1 и выполнен сравнительный анализ зависимости констант кислотности от структуры. Квантово-химические параметры получены с использованием программы Gaussian 03.



X= H, Y=H, R₁= NHCH₂CH=CH₂, R₂= H, R₃= COCH₂Cl (I); X= H, Y=H, R₁= NHCH₂CH=CH₂, R₂= H, R₃= COAd (II); X= H, Y=H, R₁= OH, R₂= H, R₃= H (III); X= Br, Y=H, R₁= NH₂, R₂= H, R₃= H (IV); X= I, Y=H, R₁= NHNH₂, R₂= H, R₃= COC₆H₅ (V); X= I, Y=H, R₁= NHCH₃, R₂= H, R₃= CO(2-фурил) (VI); X= I, Y=H, R₁= N(CH₃)₂, R₂= H, R₃= CO(2-фурил) (VII); X= I, Y=H, R₁= NHCH₂CH=CH₂, R₂= H, R₃= CO(2-фурил) (VIII); X= H, Y=H, R₁= NH₂, R₂= CH₂CH=C(Cl)CH₃, R₃= CO(2-фурил) (IX); X= H, Y=H, R₁= NHCH₂CH=CH₂, R₂= H, R₃= COCH₃ (X); X= H, Y=H, R₁= NHCH₂CH=CH₂, R₂= H, R₃= COCH₂CH₃ (XI); X= H, Y=H, R₁= NHCH₂CH=CH₂, R₂= H, R₃= COCOOH (XII); X= Br, Y=H, R₁= NH₂, R₂= H, R₃= COC₆H₄(2-OCH₃) (XIII); X= Br, Y=H, R₁= NH₂, R₂= H, R₃= COC₆H₄(3-NO₂) (XIV); X= Br, Y= Br, R₁= NHNH₂, R₂= H, R₃= COCH₃ (XV); X= Br, Y= Br, R₁= NHCH₂C₆H₅, R₂= H, R₃= COCH₃ (XVI); X= Br, Y= Br, R₁= NHCH₃, R₂= H, R₃= COCH₃ (XVII); X= Br, Y= H, R₁= NHNHCOCH₂CH₂CH₃, R₂= H, R₃= CO(2-фурил) (XVIII); X= Br, Y= H, R₁= NHNH₂, R₂= H, R₃= COC₆H₅ (XIX); X= Br, Y= H, R₁= NHCH₃, R₂= H, R₃= COCH₂C₆H₅ (XX); X= Br, Y= H, R₁= NHNH₂, R₂= H, R₃= COCH₂C₆H₅ (XXI); X= Br, Y= H, R₁= NHCH₂CH₂OH, R₂= H, R₃= COAd (XXII); X= Br, Y= H, R₁= NHC₆H₁₁(циклогексил), R₂= H, R₃= COAd (XXIII); X= I, Y= H, R₁= NHCH₃, R₂= H, R₃= COAd (XXIV).

Для изучения взаимосвязи мы использовали суммарные значения напряженности электрического поля $\Sigma(E)$, потенциала $\Sigma(\phi)$ и абсолютной величины заряда $\Sigma(|q|)$ на атомах кислорода, азота и углерода.

С целью установления корреляционной зависимости между рКа и структурными дескрипторами с помощью программы Statistica 6 был проведен множественный линейный регрессионный анализ. Всего было получено свыше 50 уравнений регрессии, из которых были отобраны 2 уравнения для прогнозирования рКа, методами РМЗ и АМ1.

Уравнение 1 (метод РМЗ): $pK_a = 5,934 - 1,763 \times \Sigma C(E) + 2,084 \times \Sigma N(E) + 0,076 \times \Sigma C(\phi)$; (R=0,817; S= 0,539; F= 13,38; p= 0,00005).

Уравнение 2 (метод АМ1): $pK_a = 6,070 - 1,434 \times \Sigma C(E) + 1,210 \times \Sigma N(E) + 0,063 \times \Sigma C(\phi)$; (R= 0,783; S= 0,580; F= 10,61; p= 0,00022).

Взаимосвязь структуры с константами кислотности определенная по методу РМЗ (R=0,817; S= 0,539; F= 13,38; p= 0,00005) имеет значительное преимущество в сравнении с результатами рассчитанными методом АМ1 (R= 0,783; S= 0,580; F= 10,61; p= 0,00022).

БЫСТРОДЕЙСТВУЮЩИЙ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД С МОДЕЛИРОВАНИЕМ DFT ДЛЯ БОЛЬШИХ МОЛЕКУЛ

Н.А. Аникин, В.Л. Бугаенко, М.Б. Кузьминский, А.С. Мендкович

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва,
Россия*

e-mail: nikan@swf.chem.ac.ru

Предложен принципиально новый квантовохимический метод NESE [1], в котором моделируется единый (для расчета всех матричных элементов) оператор фокиана широко употребляемого и достаточно точного, но слишком ресурсоемкого для больших молекул метода DFT. Этим NESE выгодно отличается от более быстрых, чем DFT, но менее точных полуэмпирических методов и метода SCC-DFTB, калибрующих отдельные матричные элементы фокиана. NESE особенно актуален для расчетов больших докинг-комплексов и других больших комплексов органических молекул.

Была проведена апробация начальной неитерационной версии метода NESE-0 на многих тысячах разнообразных органических молекул (четырёх классов, каждый по 2-3 тысячи молекул, из многих подклассов), содержащих атомы С, Н, N, О. Параметры атомов метода NESE подбирались по МНК так, что воспроизводились миллионы матричных элементов фокианов данных молекул, рассчитанных эталонным методом DFT PBE в базисе MINI [2].

Найдено, что уже нынешняя неитерационная версия предлагаемого метода NESE кардинально (по порядку величины) точнее известных итерационных методов сходного уровня требований к компьютерным ресурсам: полуэмпирических методов (AM1, PM3, PM6) и DFTB [3]. NESE воспроизводит орбитальные энергии валентных уровней эталонного метода DFT и превосходит точность (хотя и не столь кардинально) приближенного к DFT метода DFTB, особенно по зазору между верхними занятыми и нижними вакантными МО, что особенно важно при рассмотрении возмущения электронной структуры молекул. Превосходство предлагаемого метода NESE носит систематический характер.

Авторы благодарны А.Ю. Мускату за содействие.

Работа проводилась при финансовой поддержке РФФИ, проект 11-07-00470.

Литература

- [1] Н.А. Аникин, В.Л. Бугаенко, М.Б. Кузьминский, А.С. Мендкович. *Известия РАН. Сер. хим.* **2014**, в печати.
- [2] S. Huzinaga, J. Molecular Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki. *Gaussian Basis Sets for Calculations*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [3] G. Zheng, M. Lundberg, J. Jakowski, T. Vreven, M. J. Frisch, K. Morokuma. *Int. J. Quant. Chem.*, **2009**, 109, 1841.

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ TI-TII-S

Гусейнов Г.М.

*Нахчыванское Отделение Национальной Академии Наук Азербайджана Институт
Природных Ресурсов, г. Нахчывань, Азербайджан
e-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru*

Методом рентгенофазового анализа (РФА) и измерением электродвижущих сил (ЭДС) концентрационных, относительно таллиевого электрода цепей, построена диаграмма твердофазных равновесий системы $Tl-S-I$ в области составов $Tl-TII-S$. Подтверждено образование соединения Tl_6SI_4 , из данных измерений ЭДС вычислены его стандартные интегральные термодинамические функции:

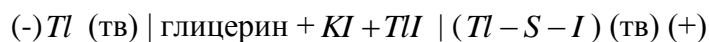
$$\Delta G_{298}^0 = -601,7 \pm 2,5 \text{ кДж/моль}; \Delta H_{298}^0 = -595,1 \pm 4,0 \text{ кДж/моль}; S_{298}^0 = 672 \pm 10 \text{ кДж/моль}.$$

Нами для подтверждения двух последних коннодных линий, а также для установления характера твердофазных равновесий в области составов $TII-TIS-S$ был приготовлен ряд сплавов, которые исследованы методами РФА и ЭДС.

Сплавы массой 1 г. готовили сплавлением предварительно синтезированного TII с элементарным таллием и серой в различных соотношениях в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах. TII синтезировали прямым взаимодействием элементарных компонентов в условиях вакуума в двузонном режиме. Для приведения сплавов в состояние, максимально близкое к равновесному, их подвергали ступенчатому отжигу: сначала ампулы с литыми не гомогенизированными образцами выдерживали при 500 К в течение ~ 500 ч. Затем сплавы превратили в порошкообразное состояние, запрессовывали в таблетки, затем дополнительно отжигали при 500 К (1000 ч) и при 380 К (500 ч).

Порошковые рентгенограммы отоженных сплавов снимали на дифрактометре ДРОН-3 с CuK_α излучением.

Для исследования системы $Tl-TII-S$ методом ЭДС нами были составлены концентрационные электрохимические цепи типа:



На основании данных РФА и ЭДС построена диаграмма твердофазовых равновесий системы $Tl-TII-S$ ($T \leq 380K$). Система $Tl-TII-S$ в твердом состоянии состоит из восьми трехфазных областей. В пяти из них в состав гетерогенных сплавов входит тройное соединение Tl_6SI_4 . Методом РФА однозначно установлено наличие коннодной линии $TII-Tl_2S_5$. Однако в области составов $TII-TIS-Tl_2S_5$ не удалось достичь полного равновесия – в сплавах присутствовали четыре фазы – TII , TIS , Tl_2S_3 и Tl_2S_5 . Коннода $TII-Tl_2S_3$ проведена нами в соответствии с общепринятой (температура-состав) Т-х диаграммой системы $Tl-S$.

Результаты измерений ЭДС позволили точно установить распределение фазовых полей в области составов $TII-Tl_2S-TIS$, $Tl_2S-Tl_6SI_4-Tl_4S_3$, $Tl_6SI_4-Tl_4S_3-TIS$ и $TII-Tl_6SI_4-TIS$. Значения ЭДС в пределах каждого из указанных трехфазных областей практически одинаковы (± 2 мВ) независимо от валового состава правых электродов, а при переходе из одной трехфазной области в другую - скачкообразно.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 4-трет-БУТИЛДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА

А.И. Дружинина, С.М. Пименова, В.А. Лукьянова, Р.М. Варущенко

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова Москва, Россия
e-mail: druzhinina@thermo.chem.msu.ru

Изучение теплофизических и термодинамических свойств производных дифенилового эфира (ПДЭ) обусловлено их склонностью к самоорганизации материи и полупроводниковой проводимости, что позволяет использовать их в качестве органических полупроводниковых систем в электронных устройствах. ПДЭ являются также биологически активными веществами - используются как компоненты химических средств защиты растений и лекарственные препараты. Литературные данные по теплофизическим свойствам ПДЭ малочисленны, что задерживает разработку основ производства и применения этих соединений.

Методом вакуумной адиабатической калориметрии на полностью автоматизированной установке [1] измерена теплоемкость, $C_{p,m}$, 4-трет-бутилдифенилового эфира в области температур (7–372) К. Погрешность определения теплоемкости составляет в среднем 0.2 %.

На кривой теплоемкости обнаружен фазовый переход – плавление. Определены температура, T_{tr} , энтальпия, $\Delta_{fus}H_m$, и энтропия, $\Delta_{fus}S_m$, плавления и чистота вещества по депрессии точки плавления (Таблица 1).

Таблица 1. Термодинамические характеристики плавления 4-трет-бутилдифенилового эфира

Чистота, мол. %	T_{tr} , К	$\Delta_{fus}H_m$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{fus}S_m$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
99.70±0.03	327.84±0.02	21.99±0.04	67.08±0.12

По данным о теплоемкостях рассчитаны основные термодинамические функции (энтальпия, $H_m^0(T) - H_m^0(0)$, абсолютная энтропия, $S_m^0(T) - S_m^0(0)$, и свободная энергия Гиббса, $[-\{G_m^0(T) - H_m^0(0)\}]$) в конденсированном состоянии (Таблица 2).

Таблица 2. Термодинамические функции 4-трет-бутилдифенилового эфира в с кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К

$C_{p,m}$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$H_m^0(T) - H_m^0(0)$, кДж·моль ⁻¹	$S_m^0(T) - S_m^0(0)$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$-\{G_m^0(T) - H_m^0(0)\}$, кДж·моль ⁻¹
303.0±0.6	48.96±0.24	326.99±1.80	48.53±0.59

Образец 4-трет-бутилдифенилового эфира синтезирован и очищен на кафедре технологии органического и нефтехимического синтеза самарского государственного технологического университета.

Литература

[1] Р.М. Варущенко, А.И. Дружинина. *Теплофизика высоких температур*, 2010. Т. 48. №3. С. 348-355.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ДИАДИЧЕСКОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ КВАНТОВЫХ ЧИСЕЛ

Изотов А. Д.¹, Маврикиди Ф. И.²,

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Москва

²Институт проблем нефти и газа РАН, Россия, Москва

e-mail: izotov@igic.ras.ru

Изложены основания для привлечения в качестве модели химических свойств 2-адической числовой системы Z_2 . Приводится интерпретация Z_2 как бескоординатного функционального пространства квантовой механики и взаимосвязи квантовых чисел в нём. Общая структура химических элементов – плотное ядро, окружённое электронным облаком, аналогична бинарной, конвергентно-дивергентной феноменологии подхода [1]. Обратной-пропорциональная зависимость степени распространенности элементов от атомного числа имеет вид гиперболического закона, типичного для фрактальных структур [2,3] (рис.1).

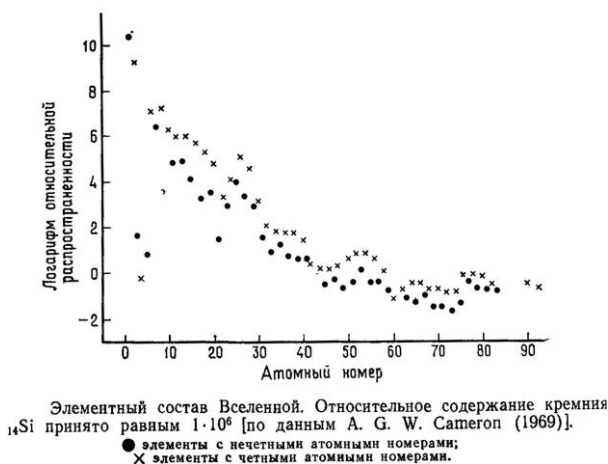


Рис.1. Гиперболическая зависимость распространенности элементов

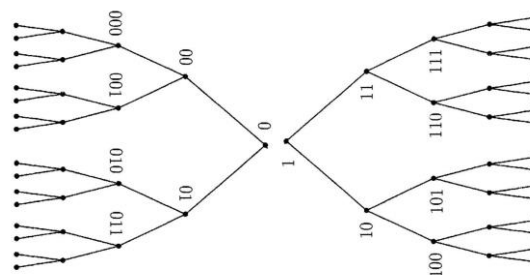


Рис.2. 2-адическое пространство волн и частиц.

Гипотеза о 2-адической связи квантовых чисел заключается в следующем. Рассмотрим Z_2 как объединение четырёх самоподобных «окружностей». Наглядно – это 4 бинарных дерева с общим корнем (рис.2). На этом дереве рассмотрим траектории, т.е. функции – пути, соединяющие вершины. Тогда, если положить главное квантовое число n равным номеру уровня иерархии деления, то орбитальное квантовое число $l = (0, 1, 2, \dots, n-1)$ совпадает с множеством уровней иерархии. Магнитное квантовое число m_l совпадёт с отрезком $(-l, l)$. При движении к корню путь детерминирован, от корня – недетерминирован.левой и правой половине рисунка сопоставляется спиновое квантовое число $m_s = (\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) \cong (\alpha, \beta)$. Таким образом, рассмотренные траектории $\xi^- = a_0 a_1 \dots a_n \in Z_2$ как волновые функции, связывают все четыре квантовых числа.

Литература.

1. Изотов А.Д., Маврикиди Ф.И. Фракталы: делимость как степень свободы в материаловедении. Самара, Изд-во Самарского гос. аэрокосм. унт-та, 2011.
2. Саито К. (ред.) Химия и периодическая таблица. М.: Мир. 1982.
3. Кораблева Т.П., Корольков Д.В. Теория периодической системы. СПбГУ, 2005.

ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ДИСКОТИЧЕСКИЕ МЕЗОГЕНЫ. КОНСТРУИРОВАНИЕ И ПРОГНОЗ МЕЗОМОРФИЗМА

М.И. Ковалёва, О.Б. Аكوпова

НИИ Наноматериалов Ивановского государственного университета, Иваново, Россия,
e-mail: arrow37@yandex.ru, akopov@dsn.ru

Одним из ведущих и перспективных направлений современных исследований до сих пор остается изучение природы жидкокристаллического состояния вещества. Особый интерес вызывают дискотические мезогены (ДМ) из-за особенностей их надмолекулярной структуры в мезофазе, а среди них – звездообразные дискотические мезогены (ЗДМ) как предшественники дендримеров, которые могут быть использованы в качестве полифункциональных материалов нового поколения для создания приборов на наноуровне. В связи с этим, важным является молекулярный дизайн подобных мезогенов на основе моделирование пространственных моделей единичных молекул, а также поиск ДМ с заданными типами мезоморфизма.

Наша задача – конструирование и прогноз мезоморфизма у новой серии дискотических соединений звездообразной формы. Ранее в [1, 2], предложена методика, по которой после предварительного построения пространственных моделей молекул, оптимизации их в среде программ *HyperChem Pro 6.0* методом ММ⁺, дальнейшего расчета и анализа молекулярных параметров (МР) можно осуществлять поиск новых ДМ с различными типами мезоморфизма. Но данный метод не применялся к поиску ЗДМ. Поэтому первоначально нами была изучена на предмет применимости указанной методики серия мезогенных и немезогенных ЗДС, состоящая из 30 ЗДМ и 31 их немезогенных аналогов [3], у которых мезоморфизм был установлен ранее. Из оптимизированных молекулярных моделей извлекались их геометрические характеристики, которые применяли с помощью оригинальной программы «СМР ChemCard» [4] для расчета МР и прогноза мезоморфизма. Построение и анализ гистограмм МР показали, что используемый метод [1] пригоден и для прогноза различных типов мезоморфизма у звездообразных дископодобных соединений [3].

В дальнейшем, базируясь на полученных результатах, нами было проведено конструирование 57 новых звездообразных производных трифенилена, а также серии их аналогов с нарушенной симметрией молекулы. Эти соединения включали в себя в качестве мостиковых групп остатки двухосновных кислот, а периферийными фрагментами служили: холестерол, остатки аскорбиновой, адамантан-карбоновой, абиетиновой, дигидрохолевой и др. кислот. Затем с помощью программы «СМР ChemCard» [4] проведен расчет и анализ их МР, выполнен прогноз общего и хирального мезоморфизма, характерного для ДМ. Было установлено, что к проявлению мезоморфизма, характерного для ДМ, наиболее склонны соединения с нарушенной симметрией молекулы. В результате были выявлены наиболее перспективные соединения для синтеза и изучения их жидкокристаллических свойств.

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ на 2014-2016 гг.

[1] О.Б. Аكوпова. Закономерности связи молекулярного строения дискотических соединений с проявлением термотропного мезоморфизма. *Дис... докт. хим. наук*, **2008**, 502.

[2] О.Б. Аكوпова, Е.В. Курбатова, М.С. Груздев. Синтез и исследование гептазамещенных трифениленов с хиральными фрагментами и прогнозируемым типом мезоморфизма. *Журн. общ. химии*, **2010**, *80*, 243 – 249.

[3] М.И. Ковалёва, О.Б. Аكوпова. Звездообразные дискотические мезогены. Мат-лы VII студ. междунар. заочной научно-практ. конф. «Научное сообщество студентов XXI столетия». Технич. науки. **2013**, 222 – 233. <http://www.sibac.info/>

[4] О.Б. Аكوпова, Д.А. Аков. Программа для ЭВМ «СМР ChemCard» № гос. регистрации 2012610165, 10.01.2012.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ ЗА-ПОДГРУППЫ С
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ**

Копич Н. И., Толкачева Л. Н., Никольский В. М.

ТвГУ «Тверской государственный университет», Россия, 170100, Тверь, ул.

Желябова, 33

E-mail: small_light69@mail.ru

Создание и изучение свойств хелатных соединений, которые не загрязняют окружающую среду, угрожающее накопление которых в мировом океане может привести к экологической катастрофе, вызывает научный интерес. Для изучения были выбраны комплексоны, производные янтарной кислоты, такие как иминодиянтарная кислота (ИДЯК, H₄X) и этилендиаминдиянтарная кислота (ЭДДЯК, H₄Y). По безотходной технологии получения этих комплексонов предусматривается простое присоединения двух молекул малеиновой кислоты к этилендиамину (синтез этилендиаминдиянтарной кислоты) или аммиаку (синтез иминодиянтарной кислоты).

Исследование процессов комплексообразования ионов Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺ с КПЯК проводили рН-потенциометрическим методом при различных значениях ионной силы. Концентрационные константы образования всех комплексных частиц были рассчитаны с помощью вычислительного комплекса AUTOEQUIL [1]. Термодинамические константы были вычислены путем экстраполяции данных, полученных при фиксированных значениях ионной силы, на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром [2]:

$$\lg k_c - \frac{\Delta Z^2 A_\gamma I^{1/2}}{1 + 1.16I^{1/2}} = \lg k_0 + bI$$

Логарифмы констант образования средних комплексов в системах М – КПЯК – Н₂О,
М = Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺. Среда КНО₃, 298К.

	I	Al ³⁺	Ga ³⁺	In ³⁺
ИДЯК	0.8	12,73 ± 0,06	15,58 ± 0,06	15,27 ± 0,07
	0.6	12,84 ± 0,07	15,81 ± 0,08	15,32 ± 0,08
	0.4	13,01 ± 0,06	15,60 ± 0,05	15,43 ± 0,05
	0.1	14,00 ± 0,03	16,67 ± 0,06	16,32 ± 0,04
	0	16,48 ± 0,07	19,03 ± 0,15	18,77 ± 0,04
ЭДДЯК	1.0	13,39 ± 0,1		
	0.5	13,15 ± 0,06		
	0.1	13,86 ± 0,1	14,59	22,70 [3]
	0	16,27 ± 0,07		

Литература:

[1] Евсеев, А.М. Математическое моделирование химических равновесий / А.М. Евсеев, Л.С. Николаева. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988.- 192с.

[2] Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов.- М.: высш. шк., 1982. – С. 267.

[3] Горелов И.П., Колосова М.Х., Самсонов А.П. // Журн. аналит. химии. – 1973. – Т.28, №6. – С.1080.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ МАГНЕТИТА В РАСТВОРАХ ФОСФОРНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ.

А.В.Кузин¹, И.Г. Горичев¹, Е. Ю. Невская²

¹Московский Педагогический Государственный Университет,
Москва, Россия

²Российский Университет Дружбы Народов,
Москва, Россия

e-mail: magistr87@yandex.ru

Исследовалось электрохимическое поведение магнетита в растворах серной и фосфорной кислот при катодной поляризации. Экспериментальные данные представлены на рис. 1.

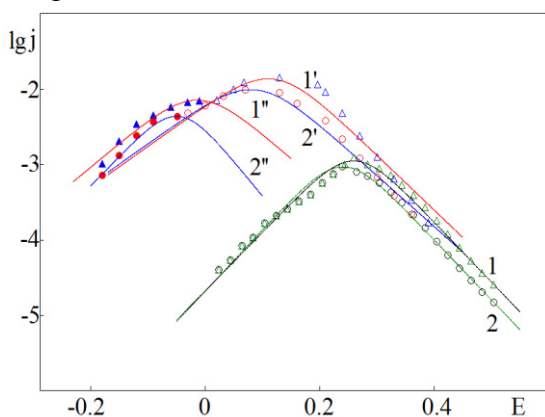


Рис. 1. Поляризационные кривые ($E, В - \lg j$, A/cm^2) для магнетитового электрода в растворах фосфорной (1', 1'', 2', 2'') и серной (1, 2) кислот при рН: 0,39 (1; 1'', 2') и 0,63 (2; 1'', 2''). (1', 1'' - первый и 2', 2'' - второй максимумы; линии – графическое изображение уравнения (1), точки – экспериментальные данные.)

Из анализа данных по электрохимической поляризации магнетита, представленных на рис. 1, видно, что скорость растворения магнетита в растворах H_3PO_4 выше, чем в H_2SO_4 , что связано со сдвигом потенциала максимума в катодную область. Приведенные данные доказывают, что потенциал на границе оксид/раствор электролита интенсифицирует процесс растворения оксида. При интерпретации экспериментальных данных по влиянию потенциала (E), аниона кислоты (A^-), рН и др. на скорость катодного восстановления магнетита использовали уравнение теории ионно-протонного обмена (1), в которой зависимость тока растворения выражается:

$$j_1 = \frac{2j_{\max}}{\exp\left(\frac{\alpha_2 z F}{RT} \eta\right) + \exp\left(-\frac{\alpha_1 z F}{RT} \eta\right)} \quad (1),$$

$$\text{где } j_{\max} = k_1 [H_s^+] \exp\left(\frac{\alpha_1 z F}{RT} E_{\max}\right),$$

$$\eta = E_{\max} - E, \quad \alpha - \text{коэффициент переноса}, \quad z = 1$$

Целесообразность применения теории ионно-протонного обмена к эмпирическим данным связана с ростом скорости растворения при катодной поляризации, что является убедительным доказательством лимитирования кинетики процесса растворения магнетита переходом ионов водорода из раствора на поверхность оксида, а не переходом ионов металла из оксида в электролит [1]. Таким образом, роль кислоты в процессе растворения магнетита сводится не только к участию A^- и H^+ кислоты, но и влиянию величины потенциала на границе оксид/раствор в данном процессе.

Литература

[1] Кузин А.В., Горичев И.Г., Батраков В.В., Лайнер Ю.А. Жур. Металлы. 2014, №1, 40-45.

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ β -АЛАНИНА

В.А. Лукьянова, Т.С. Папина, С.М. Пименова, А.И. Дружинина

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: lukyanova@phys.chem.msu.ru

β -Аланин $C_3H_7O_2N$ является простейшей из β -аминокислот и играет важную роль в различных биологических процессах. Необходимы надёжные величины по его энтальпиям сгорания, $\Delta_c H^0$, и образования, $\Delta_f H^0$. Однако, между приведенными в литературе величинами $\Delta_f H^0$ β -аланина максимальное расхождение составляет ~ 250 кДж/моль [1]. Для уточнения величины энтальпии образования β -аланина в данной работе была определена его энергия сгорания.

Образец β -аланина получен из фирмы «Sigma-Aldrich». Согласно сертификату образец содержал (масс. %) углерода 40.53, водорода 8.05 и азота 15.77 (соответственно теоретическое содержание элементов – 40.44, 7.92 и 15.72) и ничтожные количества примесей: металлы - $<0.02\%$, сера - $<0.005\%$, хлор - 0.002% и зола - $<0.05\%$. Перед исследованием образец дополнительно очистили путем перекристаллизации из смеси воды с этиловым спиртом. По данным ИК спектра в сжигаемом образце отсутствовали следы воды и спирта. Хранение и отбор навесок для сгорания осуществляли в камере в атмосфере осушенного аргона.

Энергию сгорания $C_3H_7O_2N$ определяли в калориметре с изотермической оболочкой и стационарной самоуплотняющейся бомбой. Подъём температуры измеряли медным термометром сопротивления, включённым в мостовую схему с чувствительностью $5 \cdot 10^{-5}$ К. Тепловое значение калориметра установлено путём сжигания бензойной кислоты (99.997 мол. %), с погрешностью 0.01% .

Образец в виде таблетки массой ~ 0.50 г помещали в ампулу из полиэфирной плёнки и герметично запаивали. Его сжигали вместе с бензойной кислотой (вспомогательным веществом, массой ~ 0.16 г) под давлением кислорода 3.04 МПа. На энергию сгорания β -аланина приходилось около 67% от общего количества выделившейся теплоты в опыте. В продуктах сгорания количественно определяли $CO_2(g)$ и $HNO_3(p-p)$ и проверяли отсутствие $CO(g)$ с помощью индикаторных трубок. На энергию образования HNO_3 вводили поправку. Чистота исследованного образца по результатам газового анализа на $CO_2(g)$ составляла 99.98 ± 0.02 масс. %.

Из результатов шести калориметрических опытов получено значение удельной энергии сгорания β -аланина $\Delta_c U^0(кр)$ равное (-18213.6 ± 7.2) Дж/г. Значение энергии сгорания β -аланина соответствует сгоранию до конечных продуктов $CO_2(g)$, $H_2O(ж)$ и $N_2(g)$. Отсюда были рассчитаны мольная энергия сгорания $\Delta_c U^0(кр)$, и энтальпии сгорания $\Delta_c H^0(кр)$ и образования $\Delta_f H^0(кр)$. Результаты определения термодинамических величин приведены в таблице.

Таблица. Стандартные энергия, $\Delta_c U^0(кр)$, и энтальпии сгорания, $\Delta_c H^0(кр)$, и образования, $\Delta_f H^0(кр)$, β -аланина, $C_3H_7O_2N$, при 298.15 К (кДж/моль)

$-\Delta_c U^0(кр)$	$-\Delta_c H^0(кр)$	$-\Delta_f H^0(кр)$
1622.7 ± 0.6	1623.3 ± 0.6	557.6 ± 0.7

Литература

[1] I. Contineanu, D.I. Marchidan. *Rev. Roum. Chim.* **1984**, 29. P. 43-48.

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПИРОПИРАНА ИНДОЛИНОВОГО РЯДА, СОДЕРЖАЩЕГО КООРДИНАЦИОННО-АКТИВНЫЙ ФРАГМЕНТ

М.Б. Лукьянова¹, О.А. Комиссарова¹, Б.С. Лукьянов¹, С.О. Безуглый¹,
А.О. Дорошенко², А.П. Панина¹

¹НИИ Физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия.

²НИИ химии Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина,
Харьков, Украина

e-mail: lab811@ipoc.rsu.ru

В качестве объекта исследования был выбран полученный нами ранее спиропиран индолинового ряда **1**, содержащий в положении 8' бензоидра [2Н]-хроменового фрагмента гидразоновый заместитель. Данное соединение обладает фотохромными свойствами в условиях проводимого эксперимента (облучение светом 365 нм в стационарном режиме в ацетонитриле при температуре 25 °С), соответствующий спектр приведен на рис. 1.

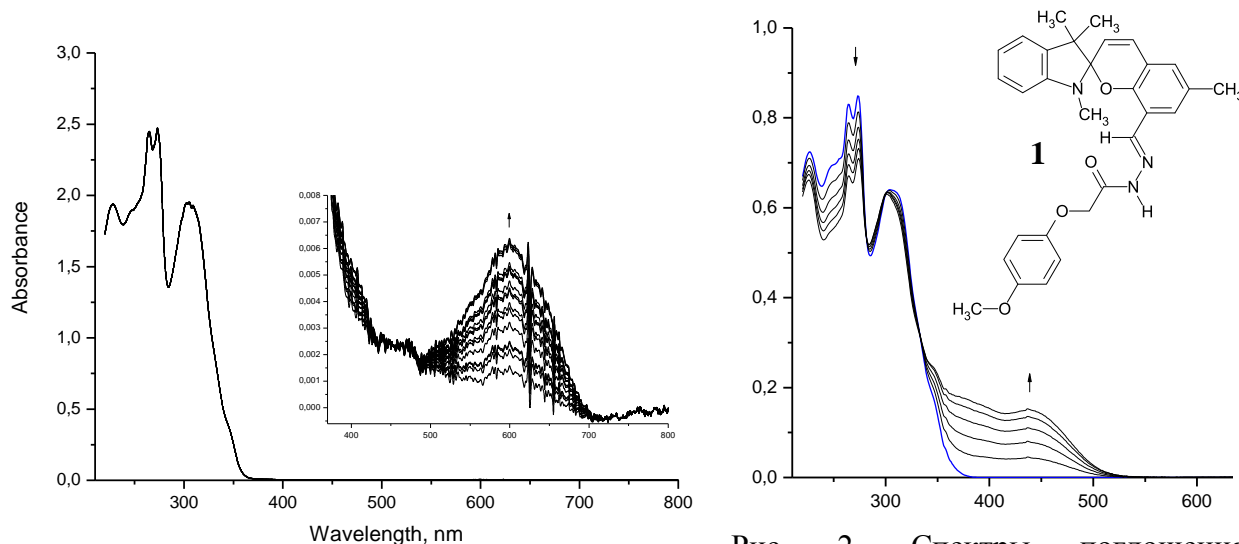


Рис. 1. Спектр поглощения $[1] = 5.83 \times 10^{-5}$ М до и после облучения ($dt = 1$ сек)

Рис. 2. Спектры поглощения спиропирана $[1] = 1.90 \times 10^{-5}$ М в присутствии $[Zn^{+2}] = 1.12 \times 10^{-3}$ М после облучения светом 436 нм ($dt = 600$ сек)

Добавление соли цинка в 25-кратном избытке не приводит к изменению спектра поглощения, облучение раствора в присутствии ионов металла не приводит к окрашиванию. Предполагая, что возможное комплексообразование происходит за более длительные промежутки времени, раствор спиропирана **1** оставили на ~ 2 часа в присутствии соли цинка в более высокой концентрации (\sim в 60-кратном избытке). Действительно, в этих условиях наблюдается рост полосы поглощения с максимумом в области 436 нм, по-видимому, связанный с образованием комплексов с циклической формой СПП. При последующем облучении светом как УФ, так и 436 нм происходит восстановление исходного спектра спиропирана, свободного от ионов цинка. Образование «окрашенных» комплексов в этих условиях не происходит. После прекращения облучения наблюдается обратный процесс образования комплексных соединений (рис. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ (СП-2098.2012.5) и РФФИ (грант 13-03-90437 Укр_ф_а)

СИНТЕЗ ГИДРОЗОЛЕЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ САМАРИЯ, ЕВРОПИЯ И ГАДОЛИНИЯ

А.В. Малова, И.А. Белова, А.С. Гродский

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

e-mail: mlvanastasija@yandex.ru

В основе методики синтеза агрегативно устойчивых гидрозолей кислородсодержащих соединений самария, европия и гадолия лежит реакция химического осаждения нитратов лантаноидов водным раствором аммиака. Нитраты Sm, Eu и Gd получали путем растворения оксидов (III) в концентрированной азотной кислоте.

Полученный в ходе реакции с аммиаком осадок отмывали от избытка электролита. Для этого осадок отделяли от жидкой фазы и смешивали с определенным количеством деионизированной воды. Затем полученную систему центрифугировали при 3000 об/мин в течение 5 минут с последующим отделением жидкой фазы. Эту процедуру повторяли до тех пор, пока электропроводность жидкой фазы не достигала постоянного значения. Промытый осадок разбавляли водой, добавляли пептизирующий агент (исходные нитраты). На последней стадии синтеза систему подвергали воздействию ультразвука в течение 4 минут. К сожалению, золи с высокой концентрацией, как в случае с золями оксогидроксида иттрия [1], получить не удалось.

Некоторые характеристики полученных гидрозолей приведены в таблице 1. Концентрацию дисперсной фазы в гидрозолях (в пересчете на соответствующий оксид) определяли термогравиметрическим методом. Агрегативную устойчивость золей оценивали по изменению их оптической плотности.

Таблица 1. Характеристики гидрозолей кислородсодержащих соединений Sm, Eu и Gd.

Лантаноид	Концентрация дисперсной фазы, масс.%	Интервал pH агрегативной устойчивости
Sm	0,56	7,4-8,7
Eu	0,44	7,3-9,0
Gd	0,38	7,5-9,3

Из представленных данных следует, что области pH агрегативной устойчивости всех синтезированных золей относительно небольшие. При $\text{pH} \leq 7,0$ наблюдается растворение частиц дисперсной фазы, а в сильнощелочной области происходит агрегация частиц (оптическая плотность резко возрастает). Из таблицы 1 также видно, что интервалы pH агрегативной устойчивости исследованных гидрозолей близки по значениям и это указывает на возможность получения устойчивых смешанных систем на основе гидрозолей кислородсодержащих соединений Sm, Eu и Gd при $\text{pH} 7,5 \div 8,5$.

Литература

[1] Белова И.А., Киенская К.И., Гродский А.С., Назаров В.В. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей оксогидроксида иттрия // Коллоид. журн. – 2008. – Т. 70. – № 5. – С. 601–606.

СОРБЦИЯ МЕДИ (II) НА ЛИГНИНЕ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ

Л.В. Минаевская, Н.А. Щеголихина

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
e-mail:minaevskaylv@mail.ru, shegolihinana@mail.ru

Электронообменники (ЭО), полученные на основе ионообменных смол и искусственных редокс волокон, в восстановленной форме применяются для полной деионизации и обескислороживания воды [1]. Лигнин как волокнистый природный полимер обладает сорбционной способностью по отношению к органическим веществам и ионам металлов [2, 3].

В данной работе была исследована возможность электрохимического получения восстановленной формы ЭО с использованием в качестве матрицы волокнистой структуры лигнина. С этой целью первоначально была получена окисленная форма электронообменника (ЭО⁺) последовательной обработкой матрицы препаратом меди и щелочью.

Электрохимическое восстановление сорбированной меди проводилось на платиновом катоде особой конструкции при плотности тока 10 мА/см². В качестве анода использовались две медные пластины. Электролитом являлся раствор нитрата меди (II). Общее содержание меди, в том числе в окисленной и восстановленной формах, определялось методом молекулярной спектроскопии. По разности содержания общей и окисленной форм меди находилось количество восстановленной меди. В результате работы установлена функциональная зависимость полнота восстановления ЭО⁺ (η , %) и рассчитано значение окислительно-восстановительной емкости полученного препарата в мг-экв общей меди приходящейся на 1г лигнина в зависимости от количества прошедшего через систему электричества ($Q \cdot 10^3$, А·с).

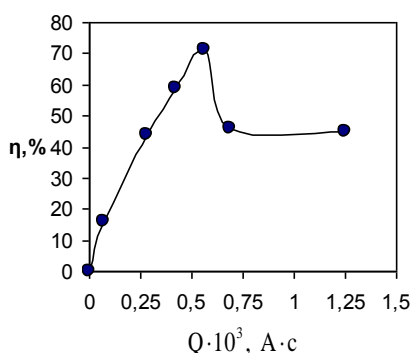


Рис. Полнота восстановления ЭО⁺

Установлено, что электрохимическая обработка лигнина увеличивает содержание меди на матрице, что обусловлено электрохимическим окислением меди на аноде и переносом ее в прикатодное пространство, где за счет разложения воды, возникающие гидроксильные группы дают дополнительное количество гидроксида меди на матрице лигнина.

Литература

- [1] А.В. Кожевников. Электроноионообменники. Л.: Химия. 1972. 125 с.
- [2] Л.В. Минаевская, и др.// Труды ДВ гос. тех. ун-та. 1993. Вып. 3. Сер. 5. С. 46-49.
- [3] Л.В. Минаевская, Н.А. Щеголихина// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 10. С. 114-116.

ПРИМЕНЕНИЯ «КРАСНОГО ШЛАМА» В КАЧЕСТВЕ АДсорбЕНТА

С.А. Муравьева¹, К.В. Козлов¹

¹Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия
sofia-2m@yandex.ru

«Красный шлак» - промышленный отход производства глинозема по методу Байера. Ежегодно в мире производится около 90 млн. тонн «красного шлама», большая часть которого находится на свалках или со сточными водами сбрасывается в море. Следовательно, использование «красного шлама» по новому назначению дает много преимуществ с точки зрения экономики и защиты окружающей среды.

В настоящей работе изучалась особенность кинетики адсорбции кадмия, как тяжелого металла, на поверхности «красного шлама». Зависимость адсорбции ионов кадмия на поверхности «красного шлама» требует углубленного изучения и применения сложных моделей кислотно-основного равновесия, так как основу «красного шлама» составляют два оксида ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 50\%$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 12\%$), отличающиеся по ряду адсорбционных параметров.

Исследование адсорбционных свойств проводили в химической ячейке при перемешивании на модельных растворах с различной концентрацией азотнокислого кадмия при соотношении фаз Т : Ж = 3 : 100 и температуре 25°C. Из ячейки, через шоттовский фильтр №4 периодически отбирали пробы фильтрата на анализ. Остаточная концентрация кадмия в растворе определялась на стеклоуглеродном электроде с использованием полярографа АВС 1.1 НТО «Вольта».

Основные результаты по кинетике адсорбции кадмия на «красном шламе» представлены на рис. 1.

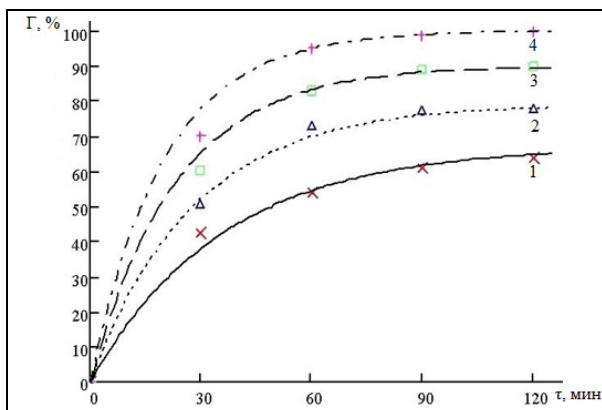


Рис. 1. Влияние концентрации ионов кадмия на кинетику адсорбции ионов кадмия (II) на «красном шламе». pH=7,2, T=25°C. Концентрация «красного шлама» - 30 г/л. Концентрация кадмия (II), моль/л: 1 - $1,62 \cdot 10^{-7}$; 2 - $2,27 \cdot 10^{-7}$; 3 - $3,0 \cdot 10^{-7}$; 4 - $3,56 \cdot 10^{-7}$.

Точки - экспериментальные данные, линии - графическое изображение уравнения.

Для анализа экспериментальных данных использовали уравнение обратимой реакции I-го порядка, которое имеет вид:

$$G_t = G_\infty \cdot (1 - \exp(-k \cdot \tau)),$$
 где G_t - адсорбционная емкость сорбента в данный момент времени, G_∞ - равновесная адсорбционная емкость сорбента, k - концентрационная константа адсорбционного равновесия.

Как видно из рис. 1 имеется хорошее соответствие между экспериментальными и теоретическими данными. Соответствие данных, полученных при различной концентрации ионов кадмия, показало, что адсорбционное равновесие устанавливается приблизительно за 120 мин.

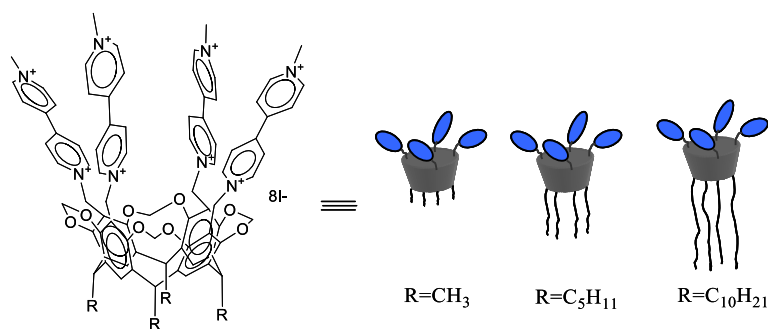
САМОАССОЦИЯ ТЕТРАВИОЛОГЕНКАВИТАНДОВ С РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНОЙ АЛКИЛЬНОГО ХВОСТА

Р.К. Мухитова, Р.Р. Кашапов, С.В. Харламов, Э.Д. Султанова, Л.Я. Захарова, А.Ю. Зиганшина, А.И. Коновалов

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия, 420088, ул. Арбузова, дом 8
e-mail: rezeda@iopc.ru*

В последнее время огромное внимание уделяется моделированию супрамолекулярных систем, способных к управляемой ассоциации, в связи с потенциальной возможностью их применения при разработке сенсоров, доставке лекарственных средств и т.д.

Нами были получены производные каликсареного кавитанда с виологеновыми фрагментами по верхнему ободу (тетравиологенкавитанд) и сопоставлены их способности к самоассоциации в водной среде.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00379) и Программы 6 ОХНМ РАН.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ВРАЩЕНИЯ БЕНЗОЛЬНЫХ КОЛЕЦ *транс*-АЗОБЕНЗОЛА ПО ДАННЫМ КВАНТОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ И СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

С.С. Нечаусов¹, К.Ф. Шеберстов², А.В. Абраменков¹, В.А. Чертков¹

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

¹Химический факультет, Москва, Россия

²Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: nechersergey@mail.ru

Фотохимические свойства азобензола и его производных открывают большие возможности для создания фоточувствительных элементов, материалов для хранения информации, фотохимических переключателей и меток [0]. Азобензол существует в виде *цис* и *транс* изомеров, которые могут переходить друг в друга как под действием света с определенной длиной волны, так и за счет термической активации. К настоящему времени надежно установлено, что фотоиндуцированная *цис* ↔ *транс* изомеризация азобензола в изученных модельных соединениях протекает быстро и эффективно, а скорость термически активируемой *цис* → *транс* изомеризации практически не зависит от полярности среды [0]. Однако для направленного поиска путей применения этих соединений необходимо более точное знание их конформационной динамики, в частности, параметров поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вращения бензольных колец.

Нам представляется весьма перспективной разработка нового метода оценки конформационной динамики по данным спектроскопии ЯМР и квантово-механических расчетов в рамках формализма колебаний с большой амплитудой [0]. Он основан на решении серии прямых и обратных спектроструктурных задач. Мы рассчитали двумерные ППЭ (MP2 с базисными функциями 6-311++G(d,p)) и поверхности КССВ (FPT V3LIP с базисными функциями 6-311G(2fd,2p)) для процесса вращения обоих бензольных колец в азобензоле. Минимум ППЭ соответствует плоской геометрии азобензола, максимум геометрии, в которой оба кольца вывернуты на 90 градусов, барьер вращения одного кольца на 180 градусов в зависимости от положения другого равен 5.03-5.33 ккал/моль. Исходя из ППЭ и рассчитанном маршруте реакционного пути мы решили двумерную колебательную задачу с помощью пакета программ разработанных А.В. Абраменковым [0]. Это позволило нам построить функцию распределения вращения бензольных колец и с её учётом рассчитать КССВ. Анализ спектров ЯМР азобензола позволил определить значения всех КССВ ¹⁵N-Н и ¹⁵N-¹³C в азобензоле. Рассчитанные КССВ имеют соответствие с экспериментальными в пределах от 0.1 до 0.6 Гц, что позволило нам сделать надежное приписывание знаков экспериментальных КССВ ¹⁵N-Н и ¹⁵N-¹³C в *транс*-азобензоле. Аналогичным образом были рассчитаны химические сдвиги всех ядер *транс*-азобензола. Рассчитанные химические сдвиги с учётом колебательной задачи совпадают с найденными экспериментально с точностью 0.1 м.д. для протонов и 6 м.д. для ядер ¹³C.

Литература

[1] K. Khayer, "Synthesis and kinetic studies of some Model Peptides"// *PHD Dissertation*, Bochum, 2005.

[2] T. Asano, T. Okada, *J. Org. Chem.*, 1986, v. 51, pp. 4454-4458.

[3] А.В. Абраменков, *Ж. Физ. Химии*, 1995, т. 69, стр. 1048-1052.

[4] А.В. Чертков, О.И. Покровский, А.К. Шестакова, В.А. Чертков, *Химия Гетероцикл. Соединений*, 2008, т. 44, № 5, с. 782-784.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЯТОВ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТНЫХ И ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Н.У. Ноникашвили, Н.П. Церодзе, И.И. Микадзе, Т.Г. Учанишвили,
Тбилисский Государственный Университет, Институт физической и
органической химии им. П.Г. Меликишвили, Тбилиси, Грузия

e-mail: nino-nonikashvili@yandex.ru

Исследованы каталитические свойства в реакции крекинга керосино-газойлевой фракции следующих цеолитных и цеолитсодержащих катализаторов: CeNaY, HoNaY, TbNaY, EzNaY, PzNaY, CeHNaY, HoNaY/АГ, CeHNaY/АГ, EzNaY/АГ, PzNaY/АГ, КлХ, ДкКлХ, CeNaY/ДкКлХ, TbNaY/ДкКлХ (АГ-актив. гумбрин; КлХ – клиноптилолит; ДкКлХ – декатионированный клиноптилолит).

Результаты исследования показали, (см. табл.) что в условиях 450-475°C и объёмных скоростей 0,7-1,8 час⁻¹ катализатор HoNaY/АГ проявляет наибольшую активность в реакции крекинга стандартной керосино-газойлевой фракции. Выход бензина н.к.-200°C составляет 43,1-57,9% при степени превращения 84,1-89,2%. Максимальный выход бензина 57,9% получен при 450°C и 1,4 объёмной скорости (селективность – 68,8%).

Таблица

Результаты крекинга керосино-газойлевой фракции на CeNaY и HoNaY – содержащих катализаторах

Катализатор	Темп. °С	Объём. скорость, час ⁻¹	Степень превр., вес. %	Выход продуктов реакции, вес. %			Выход фракции н.к.200 ⁰ С на исходное сырье, вес.%	Селективность вес. %	
				Жидк. катализ.	Газ	Кокс		Бензин н.к. 200 ⁰ С	Газ
HoNaY	450	1,4	92,4	47,6	41,3	9,2	41,9	45,4	44,7
HoNaY/акт. гумбрин	450	0,7	86,4	69,2	21,6	7,4	52,4	60,7	25,0
-	450	1,4	84,1	72,4	19,0	7,2	57,9	68,8	22,6
-	475	0,7	89,2	66,6	24,0	8,2	43,1	48,3	26,9
-	475	1,4	86,8	68,3	21,9	8,0	47,6	54,9	25,2
CeNaY	450	0,7	89,3	49,5	39,4	10,0	39,9	44,7	44,1
CeNaY/акт. гумбрин	450	1,4	64,4	67,7	23,9	6,8	33,7	52,3	37,1
-	450	0,7	62,2	73,8	20,4	5,6	36,2	58,2	32,8
-	475	1,4	66,6	62,7	27,1	8,6	30,9	46,4	40,7
-	475	1,4	64,6	68,6	23,1	7,7	33,8	52,3	35,8
Промышл. алюмосиликат	450	0,7	60,5	76,6	18,6	3,2	29,2	48,2	30,7
Активирован. гумбрин	450	0,7	40,3	76,4	20,7	1,1	10,1	25,1	51,4

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХРОМНОГО СПИРОПИРАНА ИНДОЛИНОВОЙ СЕРИИ, СОДЕРЖАЩЕГО ХЕЛАТОФОРНЫЙ ФРАГМЕНТ В [2H]-ХРОМОВОЙ ЧАСТИ

И.В.Ожогин¹, К.Н.Халанский¹, Е.Л.Муханов¹, А.Д.Рошаль², С.О. Безуглый¹,
О.И.Дмитриева¹

¹НИИ Физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия.

²НИИ химии Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина,
Харьков, Украина

e-mail: lab811@ipoc.rsu.ru

Спиропиран **1**, содержащий гидразоновый заместитель в положении 6' [2H]-хромового фрагмента является фотохромным соединением (рис. 1). При сравнении рисунков для фото- и темновой реакции наблюдается существенное отличие в поведении системы в УФ области спектра, что может свидетельствовать об эффективном канале необратимых процессов. В ходе темновой реакции также наблюдается изменение формы полосы поглощения окрашенного продукта, что, видимо, является следствием образования нескольких мероцианиновых изомеров. Полоса поглощения 604 нм соответствует термически стабильному продукту, в течение нескольких минут соответствующих темновых процессов не наблюдалось.

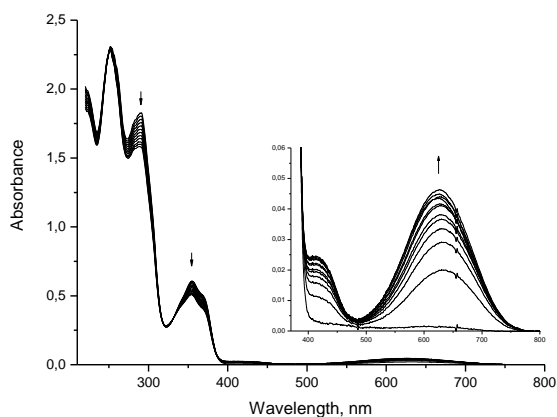


Рис. 1

Спектр поглощения спиропирана [2] = 6.43×10^{-5} М до и после облучения светом 365 нм (dt = 4.5 сек)

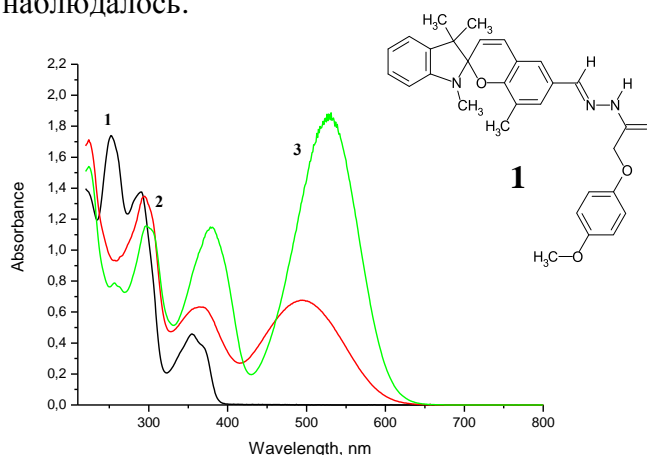


Рис. 2

Спектры поглощения спиропирана [2] = 4.82×10^{-5} М до (1) непосредственно после (2) и через 20 секунд (3) после добавления $[Zn^{+2}] = 1.12 \times 10^{-3}$ М

Добавление соли цинка приводит к резкому окрашиванию раствора и динамическому изменению формы спектра, который, вероятно, является суперпозицией спектров поглощения комплексных соединений различного типа. За время ~ 20 с система достигает стационарного состояния (рис. 2). Облучение раствора светом 546/365 нм не приводит к изменениям спектров поглощения.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ СП-1766.2013.5 и РФФИ (грант 13-03-90437 Укр_ф_а)

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРОДУКТОВ МЯГКОГО ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЖЕЛЕЗО-МОЛИБДЕНОВОГО ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТА

А.А.Остроушко¹, О.В. Федорова², Ю.А.Титова², А.Ю.Вигоров²,
К.В. Гржегоржевский¹

¹Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина

²Институт Органического синтеза им. И.Я. Постовского (УрО РАН)

E-mail: alexandre.ostroushko@usu.ru

Нанокластерный полиоксомолибдат со структурой букибола (фуллереноподобный) $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ (диаметр 2,5 нм), состоящий из координационных кислородных полиэдров Mo(V) и Fe(III) , благодаря своей пространственной структуре и наличию в составе переходных металлов способен проявлять каталитическую активность, причем, предположительно, как хемо-, так и энантиоселективную. Однако, с точки зрения реакций гетерогенного катализа, растворимость нанокластера в полярных средах налагает ряд ограничений на его использование, что связано с трудностью очистки продуктов реакции (если они являются полярными соединениями) от катализатора, который, в свою очередь, также способен образовывать с заряженными молекулами прочные ионные ассоциаты. Для решения этой проблемы нами была разработана технология приготовления наноструктурированного железо-молибденового катализатора, состоящая в мягкой термической деструкции полиоксомолибдатного букибольного каркаса $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ (373К, 2 часа, технический вакуум). В результате убыль массы образца составила 2,6%, что связано с десорбцией кластерной и, частично, структурной воды. Полученный таким методом образец терял растворимость в полярных растворителях даже при нагревании и длительном выдерживании. Для проверки его каталитической активности была выбрана мультикомпонентная реакция Биджинелли, протекающая между бензальдегидом, мочевиной и ацетоуксусным эфиром, взятых в эквимолярных количествах, в среде тетрагидрофурана в присутствии хирального индуктора (трифторацетата (2*S*,4*R*)-4-гидроксипролил-(*S*)-1-фенилэтиламина [1]). Продуктом реакции Биджинелли является дигидропиримидин, который относится к структурным аналогам известных кардиотропных препаратов типа нифедипина. Согласно данным ВЭЖХ энантиомерный избыток (*ee*) реакции составил **61.3%**, что практически в 1,6 раза превышает значение данной величины при отсутствии катализатора. Выход целевого продукта составил 25%. Для самого нанокластера $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ энантиомерный избыток в данной реакции составил **56.4%**, без учета возможных потерь значения (*ee*) при проведении процессов по отделению продуктов реакции от катализатора. Таким образом, разработанная нами методика получения наноструктурированного катализатора на основе $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ позволила сохранить каталитическую активность продуктов мягкого термического разложения нанокластера по отношению к исходному полиоксометаллату, при этом, увеличить энантиоселективность наноструктурированного катализатора в использованной реакции Биджинелли, что чрезвычайно важно, так как различные энантиомеры могут обладать разной биологической активностью, иногда, даже противоположной. Отсутствие растворимости полученного нами катализатора в полярных растворителях открывает перспективы для его дальнейшего использования в реакциях гетерогенного катализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 13-03-12188-офи_м, 14-03-31357-мол_а), а также УрО РАН (проекты № 09-И-3-2004, 09-П-23-2001, 09-П-3-2001).

Литература

1. Xin J., Chang L., Hou Z. et al. *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 3177–3181.

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ БИФЕНИЛОВ. ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛА БИФЕНИЛ-4-ИЛА

Л.Л. Пащенко¹, Е.А. Мирошниченко²

¹ Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, Россия

e-mail: paschenko@phys.chem.msu.ru

Бифенилы и их производные являются бициклическими ароматическими соединениями, которые находят все возрастающее применение в технологии и медицине как жидкокристаллические наноматериалы, полупроводники и лекарства. Однако термодинамические данные замещенных бифенилов в литературе немногочисленны.

В работе определены энтальпии парообразования в зависимости от температуры, $\Delta_{cr(l)}^g H_m^o$, трех бифенилов: 1,1'-бифенила (БФ), 4-нитро-бифенила (4-НБФ) и 3-изопропил-бифенила (3-ИПБФ). Измерения проводились на микрокалориметре Кальве согласно стандартной методике в интервале температур 298 ÷ 380 К [1]. Погрешность определения энергетического эквивалента микрокалориметра составляла 0.1 %. Получены уравнения температурных зависимостей энтальпий парообразования исследованных соединений, $\Delta_{cr(l)}^g H_m^o / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1} = \alpha + \beta (T / \text{К})$. Средние значения стандартных энтальпий сублимации и испарения были приведены к 298.15 К. Погрешность среднего значения энтальпий парообразования исследованных алкилбифенилов была рассчитана как $\pm t\cdot s$, где s - стандартное отклонение среднего значения, и t коэффициент Стьюдента при 0.05 уровне значимости. Полученные величины использованы для расчета стандартных энтальпий образования замещенных бифенилов в газообразном состоянии. Впервые предложена методика расчета энергий диссоциации связей С–NO₂ и энтальпии образования радикала бифенил-4-ила на основе сопоставления энтальпий атомизации производных бифенила. Рассчитаны энтальпия образования радикала бифенил-4-ила и энергия диссоциации связи С – NO₂ в 4-НБФ, которые составили $423.8 \pm 1.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $309.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, соответственно.

Таблица. Энтальпии парообразования бифенилов, 298.15 К, кДж·моль⁻¹

БФ	4-НБФ	3-ИПБФ
сублимация	сублимация	испарение
81.5 ± 0.8	108.4 ± 0.9	76.6 ± 0.5
81.52 [2]		76.4 ± 0.8 [3]

Величины $\Delta_{cr(l)}^g H_m^o$ для бифенила и 3-изопропилбифенила, полученные нами прямым калориметрическим методом согласуются с соответствующими значениями $\Delta_{cr(l)}^g H_m^o$, приведенными в [2] для бифенила и рассчитанными из экспериментальных pT -данных в работе [3].

Литература

- [1] Lebedev Yu.A., Miroshnichenko E.A. *Thermochemistry of vaporization of organic substances*. Nauka: Moscow. **1981**.
- [2] Chirico R.D. *J. Chem. Thermodyn.* **1989**, 21, 1307 -1331.
- [3] Nazmutdinov A.G. et al. *Fluid Phase Equilibria.* **2012**, 335, 88 – 98.

АНАЭРОБНАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ 5-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛУРАЦИЛА В ВОДНОЙ ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

С.Ф. Петрова, А.Н. Лобов, Д.А. Сайниев, Т.Р. Нугуманов, С.П. Иванов, Ю.И. Муринов
Институт органической химии УНЦ РАН
450054, Пр. Октября, 71, Уфа, Россия
e-mail: svetlanahf@yandex.ru

Изучение окислительных превращений производных урацила является актуальным ввиду важности биологической роли указанного класса соединений.

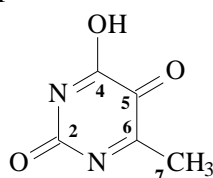
Объектом исследований в данной работе является 5-гидрокси-6-метилурацил (**1**) – известный препарат широкого терапевтического действия. В работе [1] было показано, что в нейтральных и слабокислых водных растворах **1** претерпевает окислительные превращения в присутствии солей меди(II) с образованием соответствующего гликоля – 5,5,6- тригидрокси-2,4(1H,3H)-диона (**2**).

Ранее сообщалось, что при взаимодействии с молекулярным кислородом в водных сильнощелочных растворах **1** была выделена натриевая соль 4-гидрокси-6-метилпиримидин-2,5-диона (**3**) [2].

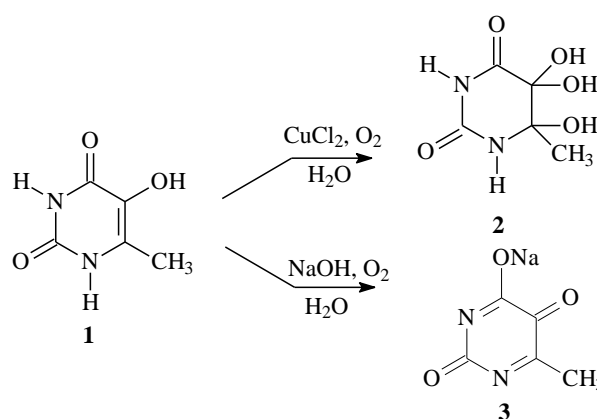
В данной работе было изучено влияние кислорода воздуха на окислительные превращения **1** в водном растворе NaOH при pH > 11. Для вытеснения кислорода воздуха из реакционной среды исходные растворы щелочи и **1** барботировали аргоном, а затем смешивали. В дальнейшем реакцию проводили в среде инертного газа.

За ходом реакции следили спектрофотометрически по уменьшению интенсивности полосы поглощения **1** при $\lambda=278$ нм. В отличие от реакции при доступе кислорода воздуха наблюдалось заметное уменьшение скорости расходования **1**. После полного расходования исходного соединения реакционная смесь была нейтрализована раствором HCl. Продукт реакции был выделен в виде прозрачных кристаллов ромбической формы после упаривания растворителя из водных растворов.

Согласно данным ЯМР ^{13}C и масс-спектрометрического анализа продукт представляет собой 4-гидрокси-6-метилпиримидин-2,5-дион.



Спектр ЯМР ^{13}C (D₂O): 165,88 (C₍₂₎); 171,19 (C₍₄₎); 181,53 (C₍₅₎); 162,81 (C₍₆₎); 23,39 (C₍₇₎). Масс-спектр положительных ионов химической ионизации электрораспылением m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 141 [M+H]⁺ (1,2).



Литература

1. Nugumanov T.R., Ivanov S.P., Starikova Z. A., Murinov Yu. I. // Mend. Commun. -2008. - V.18. - P.223-224.
2. Иванов С.П., Конкина И.Г., Байкова И.П., Спирихин Л.В., Муринов Ю.И.// Хим. гетероцикл. соединений. –2002.-№11.-С.1609.

ЭНТАЛЬПИЯ СГОРАНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ 4-*трет*-БУТИЛДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА

С.М. Пименова, В.А. Лукьянова, А.И. Дружинина, Р.М. Варущенко

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова Москва, Россия
e-mail: smpimenova@yandex.ru

Несмотря на то, что дифениловый эфир и его производные являются объектами постоянного внимания химиков и технологов, интенсивность накопления сведений по их энтальпиям образования до настоящего времени недостаточна. В литературе имеются данные только для двух соединений: дифенилового эфира и 4,4'-динитродифенилового эфира.

Настоящее сообщение посвящено определению энтальпии сгорания 4-*трет*-бутилдифенилового эфира (4-ТББФЭ) методом бомбовой калориметрии. Погрешность метода составляет 0.01-0.02%. Образец 4-ТББФЭ синтезирован и очищен на кафедре технологии органического и нефтехимического синтеза самарского государственного технологического университета. Чистота образца составляла: 99.70±0.03 мол. % по кривым плавления, 99.93 масс. % по данным ГЖХ-анализа.

Для измерения энергий сгорания использовали прецизионный жидкостной калориметр с изотермической оболочкой и стационарной самоуплотняющейся бомбой. Подъем температуры измеряли медным термометром сопротивления, включенным в мостовую схему (чувствительностью ~ 4·10⁻⁵ К). Энергетический эквивалент калориметра определяли с помощью эталонной бензойной кислоты. Перед проведением сжигания кристаллический образец 4-ТББФЭ (массой около 0.30 г) прессовали в виде таблеток, взвешивали на весах фирмы "Mettler" с точностью 1·10⁻⁶ г, помещали в платиновый тигель и сжигали в калориметрической бомбе, наполненной кислородом до 3.0 МПа, очищенным от горючих примесей. После каждого сжигания в газообразных продуктах сгорания количественно определяли СО₂ (газ) по методу Россини и контролировали отсутствие СО (газ) с помощью индикаторных трубок (с точностью ~1·10⁻⁶ г). Полученный результат газового анализа на содержание СО₂: 99.99±0.03 масс. %, подтвердил высокую чистоту исследованного образца 4-ТББФЭ и полноту его сгорания.

Из данных пяти определений стандартную энергию сгорания 4-ТББФЭ вычислили равной, $-\Delta_c H_m^\circ$ (кр) = 8704.4±2.0 кДж/моль. Стандартную энтальпию образования 4-ТББФЭ в конденсированном состоянии рассчитали с использованием экспериментальных значений, полученных в настоящей работе, а также взятых из литературы для стандартных энтальпий образования СО₂(газ) и Н₂О(ж) (Таблица).

На основании абсолютной энтропии 4-ТББФЭ, полученной из данных по теплоемкости и литературных значений стандартных энтропий углерода С(кр, графит), водорода Н₂(газ) и кислорода О₂(газ) рассчитали энтропию образования при 298.15 К, а также свободную энергию Гиббса образования (Таблица).

Таблица. Термодинамические функции образования 4-*трет*-бутилдифенилового эфира в кристаллическом состоянии при T= 298.15 К

$\Delta_f H_m^\circ$ (кр), кДж·моль ⁻¹	$\Delta_f S_m^\circ$ (кр), Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\Delta_f G_m^\circ$ (кр), кДж·моль ⁻¹
-164.2±2.1	-1042.5±1.8	146.6±2.2

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АДсорбЕНТЫ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ
КРИСТАЛЛОВ КАЛИКСАРЕНОВ**Плевина Е.В.¹, Суров О.В.²¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

e-mail: laurven91@mail.ru

Зависимость мировой экономики от сокращающихся запасов углеводородного сырья при недопустимо возросшем уровне загрязнения окружающей среды требует незамедлительного развития технологий, использующих альтернативные экологически чистые источники энергии. Одной из альтернатив является развитие водородной энергетики и резкое сокращение выброса в атмосферу парниковых газов. На этом пути предстоит решить множество сложнейших технологических задач, связанных с транспортировкой, очисткой и хранением таких газов как ацетилен, метан и водород. Поиск материалов с уникальными сорбционными свойствами открывает новые возможности в каталитических процессах, а также при разработке перспективных технологий хранения и разделения газов. Пористые органические соединения – это новый класс материалов, привлекающий пристальное внимание ведущих исследователей [1]. В последние годы обнаружено и изучено большое количество нанопористых материалов на основе органических молекулярных кристаллов. Возросший интерес к сорбентам на основе молекулярных кристаллов обусловлен рядом их преимуществ по сравнению с традиционными адсорбентами: возможностью конструирования с использованием пористых молекулярных модульных секций аналогично конструктору Лего [2], а также растворимостью молекулярных кристаллов в обычных органических растворителях [3]. Органические соединения с объемными молекулами и хорошо сформированными молекулярными полостями являются идеальными кандидатами при конструировании пористых материалов. Среди таких соединений одними из наиболее перспективных являются каликсарены. Постепенное уменьшение содержания растворителя при десольватации каликсаренов в контролируемых условиях приводит к образованию пористой промежуточной фазы, активно сорбирующей газы при нормальных условиях [4]. Интерес к широкому спектру производных, получаемых химической модификацией периферии, дополняется интересными конформационными свойствами каликсаренов. При кристаллизации из соответствующих растворителей некоторые производные каликсаренов образуют молекулярные кристаллы, в кристаллических решетках которых одновременно находятся различные конформеры. Особенность молекулярной упаковки этих кристаллов такова, что образуется хорошо развитая сеть сквозных каналов, напоминающая транспортные поры цеолитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта № 12_03_97513_р_центр_а)

Литература

- [1] Nat. Chem., 2009, 1, 695.
- [2] Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50, 1046; Chem. Eur. J., 2012, 18, 836.
- [3] J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 588; Nat. Mater., 2009, 8, 973.
- [4] J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 15060; New J. Chem., 2008, 32, 2095; CrystEngComm, 2009, 11, 33.

ОКИСЛЕНИЕ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ В КИСЛОЙ СРЕДЕ В УСЛОВИЯХ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Н.Р.Попова, А.Л.Белоглазова, К.В. Верховилова, К.Г. Боголицын

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.Ломоносова,
Архангельск, Россия
e-mail: n.popova@agtu.ru*

Изучение процесса каталитического окисления пероксидными соединениями (H_2O_2 , перуксусная кислота) алкилароматических соединений, моделирующих структурное звено лигнина актуально с точки зрения разработки теоретических основ экологически безопасных способов переработки растительного сырья с целью получения продуктов с заданными потребительскими свойствами.

Ранее был исследован процесс каталитического окисления феруловой кислоты растворенным молекулярным кислородом [1]. Установлено, что процесс окисления в кислой среде с участием в качестве катализатора полиоксометаллата носит циклический двухстадийный характер, на первой стадии которого гетерополианион восстанавливается, взаимодействуя с окисляемым веществом, а на второй – реокисляется молекулярным кислородом.

Нами изучена кинетика окисления модельных соединений лигнина (коричной, феруловой, кумаровой, синаповой кислот, ванилина и ванилинового спирта) в кислой среде пероксидом водорода, перуксусной кислотой в присутствии полиоксометаллата $Na_{11}[PMo_6V_5O_{39}Mn(OH)]$ в качестве гомогенного катализатора; методом газовой хроматографии с масспектрометрическим детектором (QP-2010 Plus, Shimadzu, Япония) идентифицированы продукты окисления. Установлено, что процесс окисления включает стадию протонирования окисляемых веществ с образованием электрофильной частицы – карбкатиона. Методами ЯМР-спектроскопии (Avance III 600, Bruker, Германия), элементного (элементный CHNS анализатор EA-3000), рентгенофлуоресцентного (волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр Lab Center XRF-1800, энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX-800 HS) анализа установлено образование каталитически активных частиц - пероксокомплексов полиоксометаллата, содержащих в своем составе до 20 пероксогрупп.

Анализ полученных экспериментальных данных указывает на то, что кроме циклического механизма в процессе реализуется активационный механизм действия катализатора, основанный на образовании более реакционного комплексного соединения (пероксокомплекса полиоксометаллата), который благодаря нуклеофильным свойствам взаимодействует с электрофильной частицей (карбкатион окисляемого вещества), тем самым ускоряя реакцию.

Работы на ЯМР-спектрометре, CHNS-анализаторе, рентгенофлуоресцентных спектрометрах выполнены сотрудниками ЦКП НО “Арктика” С(А)ФУ имени М.В.Ломоносова.

Литература

[1] Т.В.Поварницына, Н.Р.Попова, К.Г. Боголицын, А.Л.Белоглазова, А.Н.Пряхин, В.В.Лунин. Журнал физической химии. **2010**, №12, 2245-2249.

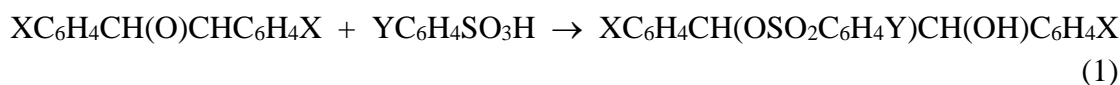
ЯВЛЕНИЕ ИЗОПАРАМЕТРИЧНОСТИ В РЕАКЦИЯХ СТИЛЬБЕНОКСИДОВ С АРЕНСУЛЬФОНЫМИ КИСЛОТАМИ

Садовая И.В., Шпанько И.В.

Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

sadovaya@bk.ru

Исследовано совместное влияние структурных факторов на скорость реакций симметричных стильбенксидов $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{O})\text{CHC}_6\text{H}_4\text{X}$ ($\text{X} = \text{H}, 3\text{-Br}, 4\text{-NO}_2, 3\text{-Br-5-NO}_2$) с аренсульфоновыми кислотами $\text{YC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ($\text{Y} = 4\text{-OCH}_3, 4\text{-CH}_3, \text{H}, 4\text{-Cl}$) при 265 К в смеси диоксана с дихлорэтаном (объемное соотношение 7:3):



Реакцию проводили при значительном избытке аренсульфоновых кислот НА (0.0220 – 0.550 моль/л) относительно начальных концентраций стильбенксидов S (0.00195 – 0.00935 моль/л). В этих условиях выполняется первый порядок по S и второй по НА, так что скорость процесса описывается уравнением:

$$-d[\text{S}]/dt = k_1 [\text{S}] = k_3 [\text{S}] [\text{НА}]_0^2. \quad (2)$$

Во всех случаях наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка k_1 сохраняли постоянство значений по ходу процесса. Между величинами k_1 и $[\text{НА}]_0^2$ выполнялись линейные зависимости $k_1 = k_3 \cdot [\text{НА}]_0^2$ ($r = 0.999$), из которых были рассчитаны константы скорости третьего порядка k_3 ($\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$). Их значения обрабатывали по уравнению Гаммета.

Коэффициенты чувствительности $\rho_{\text{X}}^{\text{Y}}$ и $\rho_{\text{Y}}^{\text{X}}$ в уравнении Гаммета зависят соответственно от заместителей Y в аренсульфоновой кислоте [$\rho_{\text{X}}^{\text{Y}}$ (Y) = -3.1 ± 0.2 (4-Cl), -2.9 ± 0.2 (H), -2.7 ± 0.2 (4-CH₃), -2.6 ± 0.2 (4-OCH₃)] и заместителей X в стильбенксиде [$\rho_{\text{Y}}^{\text{X}}$ (X) = 1.57 ± 0.02 (H), 1.00 ± 0.04 (3-Br), 0.401 ± 0.003 (4-NO₂), 0.101 ± 0.005 (3-Br-5-NO₂)]. Это указывает на неаддитивность совместного влияния структуры стильбенксидов и аренсульфоновой кислоты на скорость процесса, который описывается регрессией (3).

$$\lg k_3 = (-1.4 \pm 0.1) + (-2.9 \pm 0.1)\sigma_{\text{X}} + (1.5 \pm 0.5)\sigma_{\text{Y}} + (-1.0 \pm 0.5)\sigma_{\text{X}} \cdot \sigma_{\text{Y}}; \quad (3)$$

$$S_0 = 0.230; R = 0.985; N = 16; \sigma_{\text{X}}^{\text{ИП}} = 1.5; \sigma_{\text{Y}}^{\text{ИП}} = -2.9.$$

Изопараметрические точки $\sigma_{\text{X}}^{\text{ИП}}$ и $\sigma_{\text{Y}}^{\text{ИП}}$, в которых исчезает зависимость скорости процесса соответственно от эффектов заместителей Y ($\rho_{\text{Y}}^{\text{X}} = 0$) и X ($\rho_{\text{X}}^{\text{Y}} = 0$), отвечают минимуму реакционной способности системы ($\lg k_3^{\text{ИП}} = -5.75$). Одна из этих точек, а именно $\sigma_{\text{X}}^{\text{ИП}} = 1.5$, была реализована в эксперименте при введении в молекулу оксиранового субстрата сильного электроноакцепторного заместителя, такого как 3-Br-5-NO₂. В этом случае мы наблюдали явление изопараметричности, заключающееся в практической неизменности скорости реакции при варьировании структуры заместителей Y в аренсульфоновых кислотах.

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ 4 – ХЛОРФЕНОЛА НА ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ НА SnO_2/Ti И IrO_2/Ti В КИСЛОЙ И ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

М.М.Салех, Е.Н.Колосов

Российский университет дружбы народов

Москва, Россия

e-mail: yaakoob2004@yahoo.com

Важной задачей при электрохимическом удалении токсичных органических веществ из водных сред является подбор катализаторов жидкофазной деструкции хлорорганических соединений. Большинство из применяемых сегодня катализаторов анодного окисления гербицидов составляют платиновые или платинированные электроды. Целью настоящей работы стало сравнительное изучение реакции окисления 4-хлорфенола на дешевых SnO_2/Ti и IrO_2/Ti электродах. На рис. 1 и 2 представлены I-E зависимости для SnO_2/Ti и IrO_2/Ti в кислой и щелочной средах. Хорошо видно, что окисление гербицида на SnO_2/Ti

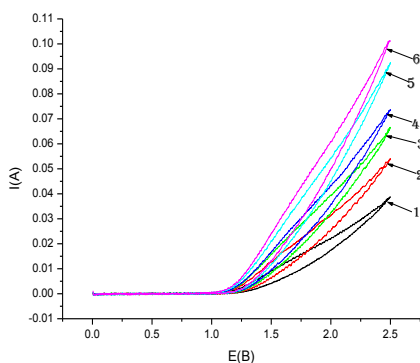


Рис.1. I-E зависимости окисления 4- хлорфенола в щелочной среде на SnO_2/Ti электроде: (1) – фон (1 M NaOH); (2-6)- возрастающие возрастающие концентрации 4-хлорфенола.

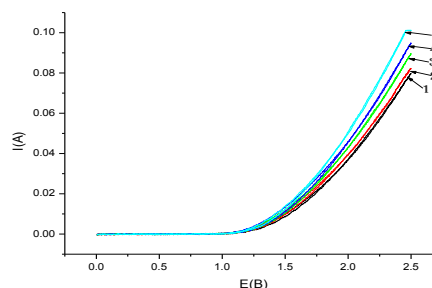


Рис.2. I-E зависимости окисления 4- хлорфенола в щелочной среде на IrO_2/Ti электроде: (1)-фон (1 M NaOH); (2-5) - концентрации 4-хлорфенола.

электроре происходит при более катодных электродных потенциалах, при этом токи окисления возрастают более резко. На рис. 3 и 4 показаны концентрационные зависимости токов окисления 4-хлорфенола в щелочной среде, из которых следует что дезактивации электродов с ростом концентрации гербицидов не происходит, что может свидетельствовать об отсутствии процессов полимеризации на изучавшихся электродах. Не обнаружены процессы дезактивации и в кислой среде.

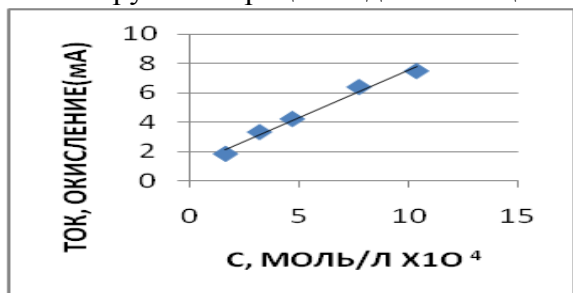


Рис.3. Электрод SnO_2/Ti

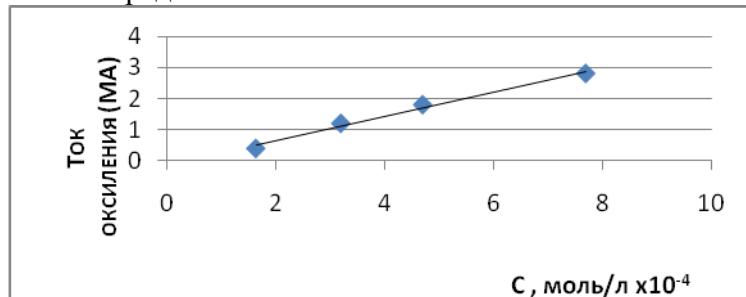


Рис. 4. Электрод IrO_2/Ti .

Измерены энергии активации окисления 4-хлорфенола на оксидных электродах SnO_2/Ti и IrO_2/Ti в кислой и щелочной средах.

ВЫСАЛИВАНИЕ КОРОТКОЦЕПОЧНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ СУЛЬФАТОМ АММОНИЯ ПРИ ИХ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Сафиуллина А.А.¹, Кудашева Ф.Х.¹, Буранбаева Р.С.², Фазылова А.А.³, Юдицкая Д.П.³, Иванов С.П.²

¹Башкирский государственный университет, Уфа, Россия.

²Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа, Россия.

³Башкирский государственный медицинский университет Минздравсоцразвития России, Уфа, Россия
e-mail: nocturnalelf@yandex.ru

Определение короткоцепочечных жирных кислот (КЖК) в биосубстратах позволяет осуществлять диагностику ряда заболеваний. При использовании экстракционных методов для выделения короткоцепочечных карбоновых кислот (КЖК) из сыворотки крови, с целью их последующего определения ФХМ, необходимо удалять белковые компоненты, которые вызывают сильное эмульгирование и затрудняют качественное разделение фаз. Одним из удобных методов, используемых для этих целей, является высаливание белков, в частности сульфатом аммония. Применение высаливателя, кроме осаждения белков, должно привести к росту констант распределения КЖК за счет снижения их гидратации в водной фазе. Вместе с тем данные, касающиеся этого вопроса в условиях межфазного распределения КЖК в метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) в литературе отсутствуют.

Нами впервые определены константы высаливания КЖК С2-С6 нормального и изоостроения при их экстракции МТБЭ из модельных водно-солевых растворов. Использование МТБЭ для экстракции КЖК целесообразно из-за его эффективности, доступности и низкой токсичности. Концентрация сульфата аммония в водной фазе изменялась от 0,1 до 3 моль/л. Водная фаза содержала 0,01 N HCl для подавления диссоциации КЖК и перевода их наименее гидратированную молекулярную форму наиболее экстрагируемую в органическую фазу. Концентрация КЖК составляла 1-10 ммоль/л., при которой не происходит образования димерных и n-мерных форм карбоновых кислот. Зависимости коэффициентов распределения всех КЖК от концентрации сульфата аммония имеют экспоненциальный характер, хорошо описываемый уравнением Сеченова: $\lg(D_i/D_o) = K_{выс}C$. Максимальные значения констант высаливания ($K_{выс}$) наблюдаются для кислот С4-С6 нормального и изоостроения, и достигают величин 0,23-0,28. Это приводит к росту величин D_i в 4-5 раз при их экстракции из 3 мол/л сульфата аммония, которые для масляной, валерьяновой и капроновой кислот равны 26, 105 и 280, а для изомаляной, изокапроновой и изокапроновой кислот 35, 144 и 168 соответственно. Уксусная и пропионовая кислота имеют существенно более низкие коэффициенты распределения из 3 мол сульфата аммония равные 1,9 и 7,2. Вместе с тем это позволяет при одновременном использовании МТБЭ и высаливателя практически нацело извлекать КЖК за одну ступень экстракции. Для количественного извлечения уксусной и пропионовой кислот экстракцией МТБЭ водную фазу необходимо насыщать сульфатом аммония до 5-6 моль/л., либо проводить две ступени экстракции. Степень извлечения КЖК можно рассчитать по уравнению $E_{ex}(\%) = 100D_i / (D_i + V_{ag}/V_o)$, а степень концентрирования как $N = 0,01 E_{ex} V_{ag} / V_o$.

ВЛИЯНИЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ НА АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ХИТОЗАН

Н.Е. Седякина, К.П. Островский, А.В. Авраменко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
e-mail: nsedyakina@mail.ru

Хитозановые микросферы, предназначенные для включения водорастворимых биологически активных веществ (БАВ), получают добавлением водного раствора хитозана к масляной фазе с образованием обратной эмульсии и последующим отверждением капель дисперсной фазы сшивающим агентом. В ряде работ в качестве сшивающего агента была использована лимонная кислота, введение которой в эмульсию приводит к образованию комплекса в результате взаимодействия ее отрицательно заряженных карбоксильных групп с положительно заряженными аминогруппами хитозана.

Изучение взаимосвязи состава и свойств исходных эмульсий позволяет осуществить выбор оптимальных условий для получения микросфер с заданными свойствами. В настоящей работе изучено влияние соотношения хитозан:лимонная кислота на агрегативную устойчивость эмульсий вода – парафиновое масло. Растворы лимонной кислоты с различной концентрацией вводили в эмульсию, содержащую хитозан, при перемешивании и нагревании. Массовые соотношения лимонная кислота:хитозан варьировали от 0:1 до 8:1. Полученные системы выдерживали в течение 5 суток при комнатной температуре. В результате процессов, протекающих при хранении эмульсии (агрегации, флокуляции, последующей коалесценции, седиментации) в системе происходило отделение избытка дисперсионной среды. Через определенные интервалы времени отмечали отношение высоты столба эмульсии к общей высоте столба жидкости, строили кривые зависимости изменения объема эмульсий, сформировавшихся в системе, от времени хранения. На основе полученных результатов рассчитывали концентрацию дисперсной фазы в равновесных эмульсиях. После полного расслоения фаз избыток масляной фазы декантировали и проводили дисперсионный анализ полученных образцов эмульсий.

Было установлено, что с ростом массового соотношения лимонная кислота:хитозан от 0:1 до 0,33:1 происходит значительное уменьшение среднемассового радиуса капель, повышение концентраций дисперсной фазы в равновесных эмульсиях и увеличение скорости их расслоения. Это свидетельствует о повышении агрегативной устойчивости дисперсной системы. Можно предположить, что повышение гидрофобности хитозана и уменьшение его растворимости, вследствие образования комплекса с лимонной кислотой [1], приводит к усилению структурно-механического барьера, препятствующего коалесценции капель. Было показано, что при дальнейшем увеличении содержания лимонной кислоты в системе размеры капель и значения концентраций дисперсной фазы не изменяются. На основании полученных данных установлено стабилизирующее действие лимонной кислоты на эмульсии вода – парафиновое масло, содержащие хитозан, и определена оптимальная концентрация сшивающего агента в исследуемой системе для получения хитозановых микросфер.

[1] A. Watthanaphanit, P. Supaphol, T. Furuike, S. Tokura, H. Tamura, R. Rujiravanit. *Biomacromolecules*, **2009**, Vol. 10, No. 2, P. 320-327.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МИКРОРЕАКЦИОННОЙ ГХ/МС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ NASICON

М.С.Слюдина¹, В.Г.Заикин², Р.С.Борисов², М.М.Ермилова², Н.В.Орехова²

¹ФГОУ ВПО Российский университет дружбы народов

²ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия

Каталитические превращения алифатических и алициклических спиртов (дегидратация, дегидрирование и паровой риформинг) позволяют получать ценные промышленно важные продукты, в частности, олефины, альдегиды, растворители, а также перспективные экологически чистые топлива - диметиловый эфир (ДМЭ) и водород. В связи с этим большой научный интерес представляет исследование механизмов их гетерогенно-каталитических превращений в разнообразные продукты – олефины, простые эфиры, ароматические соединения. Применение таких методов как спектроскопия ЯМР на ядрах ¹³C, ИК-спектроскопия, ЭПР, калориметрия и проч., позволило осветить многие аспекты протекания реакций на различных катализаторах, однако в целом механизмы этих сложных процессов, включающих множество возможных направлений, все еще продолжают обсуждаться. Существенным фактором, позволяющим устанавливать пути протекания таких реакций, является изучение промежуточных продуктов превращений, зачастую остающихся адсорбированными на поверхности катализатора и не учитывающиеся при анализе распределения продуктов. В связи с этим многообещающим для углубленного изучения таких процессов представляется применение современных масс-спектрометрических методов, особенно при их использовании непосредственно в процессе катализа в режиме реального времени (on line).

В работе использовался импульсный каталитический микрореактор, включенный в испарительную часть хроматомасс-спектрометра (Finnigan MAT 95 XL с газовым хроматографом Agilent 6890+). В реактор помещались катализаторы со структурой NASICON. После этого устанавливался необходимый температурный режим и вводился циклогексанол, циклопентанол или циклобутанол. Пары продуктов превращения этих спиртов под давлением газа носителя (гелий) попадали непосредственно в хроматографическую колонку (Varian VF-5MS, 30м*0.25мм*0.25 мкм). Масс-спектры продуктов регистрировались в режиме ионизации электронами (энергия ионизации 70 эВ), а их идентификация осуществлялась с помощью масс-спектральной базы данных NIST 11.

Полученные результаты позволили идентифицировать основные продукты превращения спиртов, а также выявить минорные продукты, которые ранее не описывались.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 13-08-00269 а.

ВКЛАД КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ В РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ В КАТАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ДИ- И ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Ю.Ю. Титова, Л.Б. Белых, О.Г. Сорока, Ф.К. Шмидт

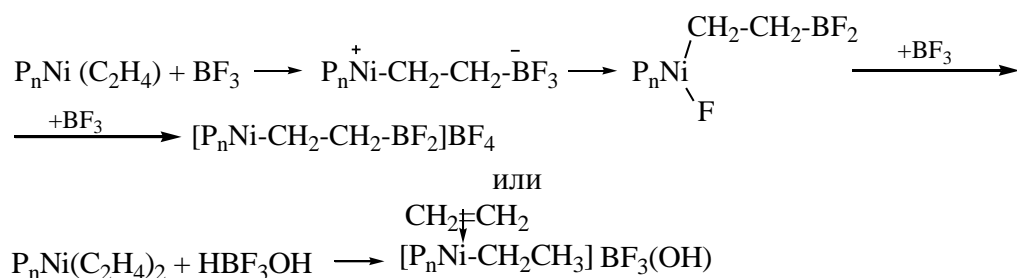
Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

664003, Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1

e-mail: ytitova60@gmail.com

Катализ реакций ди- и олигомеризации низших алкенов (C₂-C₄) комплексами никеля является предметом многочисленных исследований. Среди разнообразных катализаторов превращения алкенов особое внимание уделяется системам на основе комплексов никеля и эфирата трифторида бора, для которых до настоящего времени остается открытым вопрос о природе и механизме формирования каталитически активных комплексов никеля, и, как следствие этого, невозможность целенаправленного регулирования их каталитических свойств.

В докладе представлены результаты исследования систем на основе фосфиновых комплексов Ni(0) и Ni(I) и эфирата трифторида бора в превращении этилена. Обнаружена связь между временем хранения раствора BF₃OEt₂ и количественными характеристиками никелевых систем в превращении низших алкенов. Экспериментально доказано, что наблюдаемое возрастание частоты оборотов обусловлено увеличением концентрации кислот Бренстеда за счет необратимых превращений BF₃OEt₂ в результате взаимодействия с примесями воды в растворителе. Установлено резкое повышение длительности функционирования систем Ni(PPh₃)₂(C₂H₄) - BF₃OEt₂ при формировании их в присутствии субстратов. Комплексом физических методов установлены основные реакции формирования комплексов Ni(II) с активной в димеризации алкенов связью Ni-C, отражающих роль субстрата:



Проведен термодинамический расчет констант равновесия для процессов диспропорционирования Ni(I) и кондиспропорционирования Ni(II) и Ni(0) в зависимости от природы и количества лигандов в координационной сфере никеля. Показано, что при уменьшении числа фосфиновых лигандов в координационной сфере Ni(I) равновесие смещается в сторону диспропорционирования. Наряду с основными реакциями протекают процессы, приводящие к превращениям фосфиновых лигандов в координационной сфере никеля, алкилирования ароматических растворителей по Фриделю-Крафтсу и т.д. Детальный учет всех этих реакций поможет целенаправленно подходить к формированию высокоэффективных в превращении низших алкенов металлокомплексных катализаторов на основе соединений никеля и кислот Льюиса.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-32037 мол_а.

ВЛИЯНИЕ ПРОТОНОДОНОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ ЦИГЛЕРОВСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ БИС(АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА) НИКЕЛЯ

Ю.Ю. Титова, Л.Б. Белых, Ф.К. Шмидт

*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия
664003, Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1
e-mail: ytitova60@gmail.com*

Циглеровские системы относятся к наиболее важным группам промышленных катализаторов не только для процессов олиго- и полимеризации низших алкенов, но и гидрогенизационного катализа, в частности, для получения гидрогенизированных стирольных блоксополимеров. Однако до настоящего времени не решен ряд проблем фундаментального характера, позволяющих целенаправленно регулировать активность, селективность и устойчивость катализаторов Циглера-Наттга [1, 2]. К ним относятся установление влияния условий формирования на свойства циглеровских систем в гидрогенизационном катализе, особенно на активность и стабильность; исследование взаимодействия между прекурсорами на основе соединений переходных металлов и компонентами сокатализатора; состав и структура активных в катализе форм. До настоящего момента не получено достаточно экспериментальных данных о природе стабилизаторов наночастиц в циглеровских системах, определяющих их стабильность и активность.

В докладе представлены результаты исследования свойств циглеровских катализаторов на основе соединений Ni(II) в гидрировании алкенов, ориентированного на оптимизацию данного процесса. Неожиданно было обнаружено, что каталитическая система Ni(acac)₂ - AlEt₃ не проявляет активности в гидрировании стирола в мягких условиях даже в отсутствие избытка сокатализатора (при Al/Ni=2), если процесс проводить в анаэробных и безводных условиях. При исследовании влияния различных параметров на количественные характеристики процесса было установлено, что только в присутствии микроколичеств воды возникает гидрирующая активность. Более того, концентрация воды или других протонодонорных соединений (ROH, acacH) определяет число (TON) и частоту (TOF) оборотов. Оптимизированы условия формирования никелевых катализаторов (природа и концентрация активатора, соотношение компонентов), при которых TOF достигает 120 мин⁻¹, а TON ~ 2000 (моль стирола)·(моль Ni)⁻¹ при давлении водорода 1 бар и 30⁰C. Представлены результаты исследования взаимодействия компонентов системы, которые объясняют активирующее действие протонодонорных соединений. Уточнена модель строения и состава наночастиц Ni(0), ранее предложенная Шмидтом [1] и Боннеманном [3], согласно которой стабилизация осуществляется AlEt₂(acac) и AlEt₃ по типу кислотно-основного взаимодействия и за счет образования полицентровых связей. Методом отравления P(OPh)₃ оценена доля активных центров, которая не превышает 2 - 5 %.

Работа выполнена в рамках базового финансирования госзадания Минобрнауки

Литература

- [1] Schmidt F.K., Ratovskii G.V., Dmitrieva T.V. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 256, 309-329.
- [2] Alley W.M., Hamdemir I.K., Finke R.G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 315, 1-27.
- [3] Richards Ryan M., Bonnemann H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455 - 2480.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Dy_2CoBaO_5

Л.А. Тифлова, А.С. Монаенкова, М.Л. Ковба

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: tiphlova@phys.chem.msu.ru

Настоящая работа является частью систематических исследований физико-химических свойств металлооксидных функциональных материалов. Она посвящена синтезу и определению энтальпий образования Dy_2CoBaO_5 из простых веществ и оксидов. Выбор объекта исследования обусловлен его интересными электрофизическими свойствами и возможным применением в качестве материала для катодов топливных элементов и прекурсора для получения других фаз в системе Dy-Co-Ba-O. Сведения о термодинамических характеристиках Dy_2CoBaO_5 , которые необходимы для подбора оптимальных условий синтеза и эксплуатации данного материала, в литературе отсутствуют.

Образец Dy_2CoBaO_5 был синтезирован методом твердофазного синтеза из прокаленных Dy_2O_3 (ос.ч), Co_3O_4 (х.ч) и $BaCO_3$ (х.ч.). Предварительный отжиг образца Dy_2CoBaO_5 проводили на воздухе при $950^\circ C$ в течение 50 часов, окончательный отжиг - в вакууме при давлении 10^{-2} мм рт.ст при $930^\circ C$ в течение 120 часов с двумя промежуточными перетираниями. Полученный образец был охарактеризован методами РФА и ТГ-ДСК анализа.

Энтальпии образования Dy_2CoBaO_5 из простых веществ и оксидов были определены методом калориметрии растворения. В герметичном качающемся калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой была впервые измерена энтальпия реакции Dy_2CoBaO_5 с 1 М соляной кислотой при 298.15 К. Кроме того, нами была измерена энтальпия реакции металлического диспрозия с 1 М соляной кислотой, необходимая для расчета энтальпии образования Dy_2CoBaO_5 . Подъем температуры в опыте определялся с помощью платинового термометра сопротивления. Термометрическая чувствительность калориметра $3 \cdot 10^{-5}$ К. Термостатирование воды в оболочке калориметра осуществлялось с точностью до $5 \cdot 10^{-3}$ К. Тепловое значение калориметра было определено электрическим способом.

По полученным результатам с использованием литературных данных по энтальпиям образования солянокислых растворов $BaCl_2$ и $CoCl_2$, а также парциальных мольных энтальпий образования HCl и H_2O в 1 М растворе HCl была рассчитана энтальпия образования Dy_2CoBaO_5 . Энтальпия реакции образования Dy_2CoBaO_5 из бинарных оксидов Dy_2O_3 , BaO и CoO была рассчитана с учетом литературных данных по их энтальпиям образования. Установлено, что фаза Dy_2CoBaO_5 является термодинамически стабильной по отношению к реакции разложения на бинарные оксиды при 298.15 К. Аналогичные термодинамические свойства наблюдаются для исследованных нами ранее M_2CoBaO_5 ($M = Nd, Gd$) [1], а также для сложных купратов редкоземельных элементов Ln_2BaCuO_5 [2].

Литература

- [1] Л.А. Тифлова, А.С. Монаенкова, М.Л. Ковба. *Труды XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России*. **2013**, 23-28 сент. Санкт-Петербург, 358-359.
- [2] М.Л. Ковба, А.С. Монаенкова, Л.А. Тифлова, А.Л. Емелина, М.А. Быков, Р.О. Грищенко. *Ж. физ. химии*. **2012**, т.86, №8, 1307-1310.

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА

Н.П. Кожемякина, В.А. Тихонов, С.В. Лановецкий, В.З. Пойлов

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь,
Россия
e-mail: lsv98@mail.ru*

Фотокаталитические процессы за последнее десятилетие вызывают все больший интерес. Такие процессы находят широкое промышленное применение, например: фотокаталитическое разложение вредных органических соединений, как в растворах, так и в газовой фазе, преобразование солнечной энергии в химическую и электрическую [1].

Повышение фотокаталитической активности катализаторов на основе диоксида титана является актуальной задачей современного фотокатализа. В связи с этим целью данной работы явилось выявление параметров, определяющих фотокаталитическую активность диоксида титана. Для выполнения цели данной работы были поставлены следующие задачи: получение образцов нанокристаллического TiO_2 , характеризующегося размером частиц до 30 нм; разработка методики анализа фотокаталитической активности TiO_2 ; изучение зависимости фотокаталитической активности диоксида титана от условий проведения измерений; изучение зависимости фотокаталитической активности диоксида титана от его структуры и размера частиц.

Для получения нанокристаллического диоксида титана был использован метод гетерогенного химического осаждения. Основным достоинством данного метода является возможность получения образцов TiO_2 с размером частиц менее 30 нм. Для определения фотокаталитической активности полученных образцов диоксида титана была выбрана модельная реакция фотодеградации родамин-Ж в водной среде. В ходе выполнения работы были использованы следующие физико-химические методы анализа полученных образцов: рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, термогравиметрический анализ, низкотемпературная адсорбция азота.

В ходе выполнения данной работы была разработана методика измерения фотокаталитической активности нанокристаллического диоксида титана. Показано, что с уменьшением размера частиц диоксида титана происходит увеличение его фотокаталитической активности. Установлено, что с увеличением пористости осадителя наблюдается рост фотоактивности TiO_2 . При изучении зависимости фотокаталитической активности полученных образцов от концентрации фотокатализатора в суспензии выявлено, что с ростом концентрации диоксида титана происходит увеличение скорости фотодеградации красителя.

Таким образом, в ходе выполнения работы отработана методика определения фотокаталитической активности нанокристаллического диоксида титана. Изучено влияние параметров синтеза диоксида титана на морфологию и химический состав синтезируемых продуктов. Получены образцы нанокристаллического диоксида титана с различным размером частиц (от 30 до 120 нм) и исследована их фотокаталитическая активность. Выполнена оценка влияния условий проведения экспериментов на скорость фотодеструкции родамин-Ж.

Литература

[1] Федотова М.П. Высокодисперсные бикомпонентные фотокатализаторы на основе диоксида титана: Автореф. дисс.канд. хим. наук. — Томск, 2009.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОЙ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ

А.В.Труханенко¹, Н.П. Шапкин¹, И.Г. Хальченко¹, Е.К. Папынов²,
В.И. Майоров², В.Н. Григорьева¹

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

e-mail: x1m1c.rus25@mail.ru

Использование цеолитов для керамических мембран является весьма перспективным направлением в развитии мембранных технологий. Они относительно недороги и просты в изготовлении. Кроме того, жесткие мембраны легко модифицируются различными реагентами от кислот и щелочей до сложных органических модификаторов[1].

На основе цеолита Чугуевского месторождения, вермикулита Ковдорского месторождения, оксида циркония, силиката натрия и бутилсилаксановой эмульсии была получена формованная мембрана прокаливанием при t 500-600⁰С.

Были исследованы физико-химические характеристики мембраны, такие как: проницаемость(P), внутримолекулярное взаимодействие ионного диффузанта (ϕ), диффузионный коэффициент (D), при концентрации всех веществ 0,1 М. Таблица 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства композитной мембраны на основе природных силикатов.

характеристика диффузанта 0,1М	P, см ² /с	D, см ² /с	ϕ
NaCl	$8,1 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$15 \cdot 10^{-3}$
CO(NH ₂) ₂	$1,43 \cdot 10^{-7}$	$1,15 \cdot 10^{-7}$	$5750 \cdot 10^{-3}$
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	$1,37 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$38 \cdot 10^{-3}$

Данные приведенные в таблице 1. позволяют сделать вывод о том, что полученная мембрана имеет достаточно полярную поверхность пор. Об этом свидетельствует высокая величина внутримолекулярного взаимодействия мочевины, в то время как сахаразы имеет порядок близкий к ионам натрия.

Величина проницаемости сахаразы и мочевины имеет близкую величину, в то время как проницаемость иона натрия почти в шесть раз превосходит проницаемость мочевины и сахаразы. Эта разница определяется размером частиц проходимых через мембраны.

Литература

[1] Е.Ф. Кривошапкина, П.В. Кривошапкин, Б.Н. Дудкин. *Известия Коминвуч.центра УрОРАН*, 2011, 3(7), 27-32.

[2] О.Ю. Стрельникова, Л.И. Бельчинская, Н.А. Ходосова. *научные ведомости сер.еств.науки* 2011, 15(110), 103-108.

СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА СКОЛЕЦИТА

С.Л. Уротадзе, Г.П. Цинцкаладзе, Н.А. Осипова, Т.К. Квернадзе,
М. Н. Бурджанадзе, Т. В. Шарашенидзе

*Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили, Институт
физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили. Тбилиси, Грузия
e-mail: spartakurotadze@yahoo.com*

В некоторых природных цеолитах плотность связи по определенным кристаллографическим направлениям не одинакова, и такие минералы получили название слойстых или волокнистых. Однако, ни один из этих цеолитов не имеет слоистую (двухмерную) или волокнистую (одномерную) структуру. Эти термины используются только для того, чтобы показать габитус или слоистость кристалла [1]. Объектом исследования был выбран природный цеолит – сколецит вулканического происхождения (Грузия, регион г.Кутаиси), который обладает волокнистой структурой. Химический состав образца приведен в виде оксидов: $0.02 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0.05 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.07 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.7 \text{ H}_2\text{O}$.

Исследование структуры образца осуществлялось после химической обработки методами ИК- спектроскопии и термического анализа. В работе показано изменение структуры природного цеолита - сколецита и его модифицированный (соляной кислотой) форм. Сколецит обрабатывался соляной кислотой различной концентрации. Обработка образца сколецита раствором HCl вызывает изменения в структуре цеолита [2]. Такая модификация сколецита, как и следовало ожидать, вызывает уменьшение содержания катионов кальция и, соответственно, изменение полос колебаний, характерна для «входных окон» цеолита. Наблюдается появление новых полос, характерных для кристаллической структуры мезолита, что, по-видимому, возможно объяснить как изменением, катионного состава, так и взаимосвязью между катионами цеолита и молекулами воды. Повышение концентрации раствора HCl вызывает резкие изменения в структуре сколецита и образование измененной структуры. В результате этого в ИК-спектрах наблюдаются изменения интенсивности колебаний полос «входных окон» и появляются новые полосы, характерные для кристаллической структуры мезолита (изоструктура сколецита).

Термический анализ структуры сколецита, показал, что термограммы исходного и модифицированных форм отличаются. Это, по-видимому, вызвано образованием переходных пор. Образование переходных пор при обработке разбавленной соляной кислотой подтверждается также соответствующим эндоэффектом с низкой интенсивностью при 280°C . По-видимому, образование макро- и переходных пор, а также термическая дегидратация, связанная с этими порами, обуславливает увеличение потери общей массы до 14% для образцов, обработанных растворами соляной кислоты.

Литература

1. Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D. Natural Zeolites. Chichester (England) Ellis Hor Wood Ltd. 1992, 295p.
2. Цинцкаладзе Г.П., Уротадзе С.Л., Осипова Н.А., Квернадзе Т.К. ИК-спектры сколецита Грузии. Украинский химический журнал, 2003, т.69, №8, ст.101-103

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРУЕМОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Е.Г. Филатова¹, В.И. Дударев¹, А.О. Свитова¹

¹Иркутский государственный технический университет, Иркутск, Россия
e-mail: efila@list.ru

Загрязнение техногенных вод, например, гальванического производства определяется выносом технологических растворов и электролитов обрабатываемыми деталями из основных ванн в ванны промывки. А также декантатом после обезвреживания и отстаивания отработанных технологических растворов и электролитов, фильтратом обезвреживания осадка очистки сточных вод и шлама гальванических ванн, периодически сбрасываемых на локальные очистные сооружения предприятий. Максимальные концентрации загрязнений в стоках на выходе из гальванического производства и поступающих на локальные очистные сооружения не должны превышать утвержденных ГОСТом 9.314–90 концентрации. Одним их эффективных способов очистки техногенных вод от ионов тяжелых металлов является электрокоагуляционный с использованием алюминиевых анодов и катодов. Известно, что коагулирующая активность электрогенерированных реагентов, значительно выше, в отличие от коагулянтов, полученных при гидролизе солей металлов [1]. При электрокоагуляции сточных вод с растворимыми анодами протекают электрохимические, физико-химические и химические процессы, такие как электрофорез, флотация, катодное восстановление, в том числе и адсорбция ионов тяжелых металлов и их соединений на поверхности гидроксида алюминия.

Экспериментально установлено, что при значении pH от 5,8 до 7,6 наблюдается минимальное растворение алюминиевого анода. Согласно данным рентгенофазового анализа в указанном интервале pH образуется гиббсит – γ -модификация гидроксида алюминия. Полученные изотермы адсорбции ионов тяжелых металлов (никеля (II), меди (II), цинка (II) и железа (III)) имеют ступенчатый характер. Это явление можно объяснить, если допустить, что на поверхности γ -модификации гидроксида алюминия существуют группы активных центров, резко отличающиеся по активности. Первая ступень изотерм, очевидно, отвечает заполнению группы наиболее активных центров, вторая – заполнению группы активных центров с меньшей активностью.

Максимальная величина адсорбции на гиббсите составила: по ионам никеля – 410 мг/г; по ионам цинка – 360 мг/г; для ионам меди – 150 мг/г (при pH=7,6). Максимальная величина адсорбции ионов железа зафиксирована при pH=6 (470 мг/г). Определены дифференциальные теплоты адсорбции для ионов: никеля – 39,3 кДж/моль; меди – 25,3 кДж/моль; цинка – 27,1 кДж/моль и железа – 35,7 кДж/моль.

Определена оптимальная плотность тока для электрокоагуляционного извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод: 16 А/м² – для никеля и железа; 12 А/м² – для меди; 6 А/м² – для цинка [2].

Литература

- [1] Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. – Л. : Стройиздат, 1987. – 312 с.
[2] Соболева А.А., Филатова Е.Г., Рандин О.И. Оптимизация параметров электрокоагуляционного процесса очистки сточных вод гальванического производства // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2013. № 1 (4). С. 115-124.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

И.Г. Хальченко¹, Н.П. Шапкин¹, Е.К. Папынов², В. И. Майоров², В. В. Короченцев¹

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

e-mail: khalch@mail.ru

Слоистые силикаты являются весьма перспективными материалами и применяются в различных областях промышленности. В частности, они входят в состав композиций смазочных материалов [1], сорбентов, модифицированных комплексами тяжелых металлов [2]. Их также используют, как наполнители для различных покрытий [3]. Наиболее полное исследование модификации поверхности слоистых силикатов представлено в монографии [4]. Использование природного полисахарида (хитозана) позволило получать как модификаторы трения [5], так и сорбенты, проявляющие высокую физиологическую активность [6].

Поэтому была проведена химическая модификация природных силикатов (клиноптилолита и вермикулита) хитозаном, берлинской лазурью и их смешанными формами. Были исследованы физико-химические характеристики полученных модифицированных силикатов: степень гидрофобности, внутренний объем, изменение структурных параметров на основе дифрактометрии, проведено сравнение с результатами позитронной диагностики. Показано, что внутренний объем вермикулита значительно выше, чем клиноптилолита, наблюдается прямая зависимость между объемами неупорядоченных областей, найденных по данным позитронной диагностики, и объемами, полученными при измерении удельных весов. Также было проведено систематическое исследование вермикулитов Ковдорского и Кокшаровского месторождений и их модифицированных форм с помощью рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа, инфракрасной и электронной микроскопии, определены сорбционные и термические характеристики. Изучены вермикулиты, модифицированные кислотой и хитозаном последовательно. Были определены адсорбционные характеристики по адсорбции азота (БЭТ), по красителям различной природы, а также удельная поверхность и удельный объем пор с помощью порометрии. Показано, что при обработке кислотой исходного вермикулита, согласно данным рентгенофазового анализа, изменяется слоистая структура вермикулита. В то же время, значительно повышается удельная поверхность и внутренний объем пор. Модификация хитозаном меняет природу поверхности при незначительном изменении удельной поверхности.

Литература

[1] Н. П. Шапкин, Л. Б. Леонтьев, А. Л. Леонтьев, В. В. Короченцев, А. Л. Шкуратов. *Ж. прикладной химии*. **2012**, Т. 85, 10, 1570-1576.

[2] Н. П. Шапкин, С. А. Машкова, В. И. Разов, И. В. Тонких, Н. Н. Жамская, А. С. Скобун. *Изв. ВУЗов. Химия и хим. техн.* **2005**, 6, 110-112.

[3] Л. Б. Леонтьев, Н. П. Шапкин, А. Л. Леонтьев, А. Л. Шкуратов. *Фундаментальные исследования*. **2012**, 11 (ч. 3), 630-635.

[4] Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. *Киев: Наукова думка*, **1975**.

[5] Н. П. Шапкин, Л. Б. Леонтьев, А. Л. Леонтьев, А. Л. Шкуратов. *Пат. 2487192 РФ*. **2011**.

[6] Г. А. Вихорева, О. М. Пчелко, С. З. Рогозина, Т. А. Аكوпова, Л. С. Гальбрлих. *Мат. Вконф. «Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана»*. **1999**, 59.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ТОНКОДИСПЕРСТНЫХ ЦЕОЛИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.Г.Цицишвили, Н.М.Долаберидзе, М.О.Нижарадзе, Н.А.Мирдзвели.

*Институт Физической и Органической Химии им. П.Меликишвили Тбилисского Государственного Университета им. И.Джавахишвили, Тбилиси, Грузия 0062
e-mail:n_dolaberidze@yahoo.com.*

Разработка новых методов получения наноцеолитовых материалов и исследования соответствующих физико-химических процессов являются перспективной работой, основной задачей которой представляется создание тонкодисперсных цеолитовых кристаллов высокой чистоты и с целенаправленными свойствами.

Получение не только микронизированных, но и ультрадисперсных порошков цеолитов без примесей известными механическими методами невозможно. Альтернативой являются химические методы целевого синтеза наноразмерных цеолитов. Однако, его проведение с использованием коммерческих реактивов существенно увеличивает стоимость конечного продукта, и имеет смысл обратиться к поиску более дешёвого сырья.

Целью работы была апробация нового метода получения наноразмерных цеолитовых материалов путём перекристаллизации природных цеолитов в гидротермальных условиях, в данном случае использованы анальцимсодержащие туфы Грузии, играющие роль алюмосиликатного реагента, заменяющего дорогостоящие коммерческие реактивы.

Низкотемпературный синтез щелочного алюмосиликатного геля, приготовленного и обработанного разработанным нами методом [1], осуществлялся в тefлоновой колбе при 98-100°C и в течении сравнительно короткого промежутка времени (до 40 часов). Полученный этим методом продукт представляет собой частицы размером менее 100 нм, с высокой фазовой чистотой, что подтверждается данными рентгеновской дифрактометрии, идентифицирующей полученный материал как цеолит типа фожазита (NaX). Фракционные группировки кристаллов таких размеров определяют активность специальной внешней поверхности цеолита и оказывают влияние на её адсорбционные и другие свойства. На основании проведенных адсорбционных измерений установлена адсорбционная емкость цеолита 11,5 ^{ммоль}/г, что близко к сорбционной емкости эталонного образца (12,2 ^{ммоль}/г). Проведенный методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии химический анализ выявил Na как компенсирующий катион алюмосиликатной решетки цеолита.

Литература

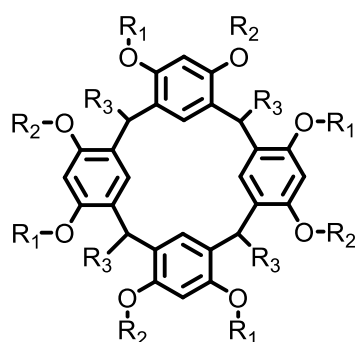
- [1] Vladimer Tsitsishvili, Nanuli Dolaberidze, Nato Mirdzveli, Maja Alelishvili, Manana Nijaradze, Marina Suladze. Chemical Preparation of Nano-Sized Zeolite Materials Study of Pre- Crystallization Processes. Proc. Georg. Nat. Acad. Sci., Chem. Ser. **2009**. N2. vol. 35, p.197-200.

НОВЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ СОРБЕНТ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КАЛИКСРЕЗОРЦИНАРЕНА.

Я.В.Шалаева, Ю.Э. Морозова, Д.А. Миронова, Э.Х. Казакова, А.И. Коновалов
 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и
 физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии
 наук, 420008, Россия, Казань, ул. Арбузова 8
 e-mail: shalaeva@iopc.ru

В настоящее время основной экологической задачей является очистка сточных вод от водорастворимых токсичных красителей, которые не поддаются биохимическому разложению. Существует несколько биологических и физико-химических методов по удалению красителей из сточных вод. Сорбция является наиболее эффективным методом благодаря своей простоте и высокой производительности. Традиционно использование для этих целей природных и синтетических сорбентов, в частности, супрамолекулярных систем на основе каликсаренов.

Нами впервые был синтезирован полимер на основе амидоаммонийного каликс[4]резорцинарена (P). Получены предварительные результаты по сорбции полимером красителей Метилового Оранжевого (МО), Тропеоллина ОО (ТРОО), Конго Красного (КК) и Метиленового синего (МБ) из водных растворов. Проведено сравнение сорбционных свойств полимера с каликсареном подобной структуры (calix) и имеющимися литературными (табл.1).



(P)
 $R_1 = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}$,
 $R_2 = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}-$,
 $R_3 = \text{CH}_3$
 Calix
 $R_1=R_2=\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$
 $R_3=\text{PhOCH}_3$

Таблица 1. Данные по сорбции красителей.

Сорбент	Краситель	α , мг/г, %
Полимер (P)	МО	328 мг/г
Calix		2 мг/г
Полимер на основе β -CD		40%
Полимер (P)	ТРОО	310 мг/г
Calix		8 мг/г
Полимер на основе β -CD		40%
Полимер (P)	КК	232 мг/г
Calix		625 мг/г
Ca-бентонит		80 мг/г
Полимер (P)	МБ	225 мг/г
Calix		Не сорбир.
Si-подложка, модиф. каликс-ом		90 мг/г

Исследование показало, что полимер (P) почти всегда проявляет наибольшую сорбционную емкость, а связывание красителей достигается за счет электростатических взаимодействий и образования межмолекулярных водородных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-00147а) и Программы 6 ОХНМ РАН.

АНАЛИЗ СВЯЗЕЙ O–O В КОМПЛЕКСАХ V^V С O₂²⁻ И O₃²⁻ ЛИГАНДАМИ И ИХ РОЛЬ В ПЕРЕНОСЕ АТОМА КИСЛОРОДА НА C=C СВЯЗЬ

Шарифуллина Г.Ф.¹, Марков А.А.², Боженко К.В.¹, Долин С.П.²

¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

E-mail: sharifullina.guzel@gmail.com

Важную роль во многих процессах окисления играют ванадийсодержащие соединения. Ранее [1] было показано что активными интермедиатами в системе V^V/H₂O₂/RCOOH являются трипероксокомплекс [V(ηO₂)₃]⁻ и продукты его внутрисферных превращений.

Методами DFT изучен перенос кислорода от комплексов ванадия(V) с пероксо-, оксо- и озонидными лигандами на электронодонорные субстраты – этилен и винилметилэфир. Расчеты показали, что озонидный лиганд более эффективный донор атома кислорода при эпоксирировании электронодонорных олефинов, несмотря на то, что наличие пероксогруппы в озонидном комплексе, по данным топологического анализа электронной плотности по Р. Бейдеру, делает комплекс более стабильным, способствуя образованию связи V–O_ц. Расчеты показали, что перенос атома кислорода озонидного фрагмента комплекса [O₃VO(η-O₂)]⁻ на электронодонорные субстраты по сравнению с переносом атома кислорода пероксогруппы изомерного ему пероксокомплекса связан с меньшими энергетическими затратами.

Дополнительная информация о природе связей в кислородных комплексах ванадия (V) была получена из топологического анализа электронной плотности по теории QTAIM Р. Бейдера.

Расчетные данные находятся в согласии с экспериментальными кинетическими данными, согласно которым реакционная способность трипероксованадата несколько меньше, чем изомерных ему оксигенильных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-6342.2012.3.

Литература:

[1] Alexander A. Markov, Sergei P. Dolin, Natalia I. Moiseeva, Alexander E. Gekhman, Илья И. Моисеев. *Mendeleev Communications*, Vol. 19, pp. 175-181, 2009.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФЕРРИТОВ ГАДОЛИНИЯ И СТРОНЦИЯ В ГИДРИРОВАНИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

А. Шульга¹, М.В. Дементьева¹, Т.Ф.Шешко¹, Ю.М. Серов¹, И.В. Числова², И.А.Зверева²

¹Российский университет дружбы народов, Москва,Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: aleksandra-box@mail.ru

Были исследованы каталитические свойства в гидрировании монооксида углерода наноструктурированных перовскитоподобных ферритов гадолиния и стронция $GdFeO_3$, $SrFeO_{3+x}$, $GdSrFeO_4$, $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$, которые относятся к фазам Раддлесдена—Поппера $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, где $n=1,2,3,\dots,\infty$ и построены по блочному принципу из взаимопроникающих (2/1 тип сочленения) фрагментов структур перовскита (P) ABO_3 и каменной соли (RS) AO с последовательностью чередования слоев ... (P)(P)(RS)(P)(P)(RS).....

Нанодисперсные слоистые перовскитоподобные ферриты синтезированы по керамической и золь-гель технологиям с использованием цитрат-нитратной и глицин-нитратной методик. Методы исследования: рентгенографическое, микроскопическое, фотонно-спектроскопическое - показали, что феррит $GdFeO_3$ со структурой перовскита находится в нанокристаллическом состоянии, а слоистые перовскитоподобные ферриты гадолиния и стронция $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$ - в субмикроструктурном.

Валентное состояние атомов железа в сложных перовскитоподобных ферритах было исследовано с помощью мессбауэровской спектроскопии. Сложные ферриты, полученные методом золь-гель существуют не только в ультрадисперсном состоянии, но и в гетеровалентном в отношении атомов железа с кислородными вакансиями (Fe^{+3} и Fe^{+4}), что необходимо для катализа .

Каталитическую активность в гидрировании монооксида углерода изучали в проточной каталитической установке при атмосферном давлении и соотношении компонентов $[CO:H_2] = 1:1, 1:2, 1:4$ с последующим хроматографическим (Кристалл 5000) анализом реактантов и продуктов.

Проведенные эксперименты и их анализ показали, что активность ферритов гадолиния и стронция сравнима с активностью изученных ранее железо-марганцевых наносистем: основными продуктами являлись углеводороды C1-C4, селективность по олефинам (C_2H_4 и C_3H_6) при температуре 673K составляла 30-35%. Удельная каталитическая активность (W_i - скорость образования i -го продукта реакции на 1г катализатора, моль/час*г_{а.ф.}) и селективность по олефинам в гидрировании CO увеличивалась в ряду $SrFeO_{(3-x)}$, $GdSrFeO_4$, $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7, GdFeO_3$, т.е. наблюдалась корреляция между $n=1,2,3,\dots,\infty$ и W_i . Активность катализаторов не снижалась в течение 30 ч, зауглероживание поверхности не обнаружено.

Гетеровалентное состояние железа с кислородными вакансиями, вероятно, благоприятно для формирования на поверхности активного атомарного водорода, поверхностных окислительно-восстановительных процессов и активации CO, приводящее к образованию C^* и CH_x -радикалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 14-03-00940 А).

РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗОМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Л.Г. Эприкашвили, М.А. Дзаганя, Т.Н. Кордзахия, Н.В. Пирцхалава, М.Г. Зауташвили
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили; Институт
физической и органической химии им. П.Меликишвили. E-mail:leprikashvili@hotmail.com.

Простая физико-химическая основа хроматографического разделения молекул и макромолекул на адсорбентах широко используется в аналитическом, препаративном и производственном применениях газовой и молекулярной хроматографии. Наряду с практическими применениями, газо-адсорбционная хроматография является важным методом физико-химического исследования химии поверхности твёрдых тел, изотерм, теплот и энтропий адсорбции. Исследования термодинамических характеристик систем вносят не только существенный вклад в развитие науки о поверхностных явлениях и процессах разделения, но и способствуют лучшему пониманию сил взаимодействия. Основу для расчёта термодинамических величин и, связанных с ним характеристик межмолекулярных взаимодействий, представляют параметры кривых элюирования (хроматограмм), их зависимость от температуры, время выхода максимума пика, его форма, ширина и площадь. Были исследованы и сравнены хроматографические свойства жидкого кристалла (ЖК) гидрохинон-бис-гептилоксибензоата и его модифицированных форм. Найдено, что модифицирование ЖК катионами Cd^{2+} и Ag^+ усиливает селективность ЖК, в последовательности: $\text{ЖК} < \text{ЖК} + \text{Cd}^{2+} < \text{ЖК} + \text{Ag}^+$. Соответственно изменяются и термодинамические показатели сорбатов модельной системы.

Расчёт изотерм адсорбции, показал, что исследования проводились в области Генри. Для этой области были определены термодинамические характеристики. Полученные значения Q , $-\Delta G^0$ и $-\Delta S^0$ для некоторых веществ на жидкокристаллической неподвижной фазе (ЖК) приведены в таблице.

Таблица. Парциальная мольная теплота растворения Q кДж/моль, изменение свободной мольной энергии Гиббса $-\Delta G^0$ кДж/моль, изменение мольной энтропии $-\Delta S^0$ э.е. для некоторых сорбатов на изученных ЖКНФ.

Сорбат	Q кДж/моль			-ΔG ⁰ кДж/моль			-ΔS ⁰ э.е.		
	ЖК	ЖК+Cd ²⁺	ЖК+Ag ⁺	ЖК	ЖК+Cd ²⁺	ЖК+Ag ⁺	ЖК	ЖК+Cd ²⁺	ЖК+Ag ⁺
Бензол	8.99	9.18	11.49	1.41	1.22	1.22	-	-	-
м-ксилол	12.63	13.21	15.51	4.60	4.33	4.03	3.82	5.01	5.73
о-ксилол	13.97	15.31	17.80	5.27	5.06	4.85	4.06	5.25	6.21
п-ксилол	14.94	16.46	19.33	4.56	4.28	4.01	3.82	5.01	5.87
о-крезол	28.71	30.43	32.54	13.6	11.06	8.57	4.53	7.64	10.51
м-крезол	29.66	32.92	34.28	13.6	11.06	8.57	4.30	7.88	10.98
п-крезол	35.98	36.36	38.19	14.7	11.79	8.83	4.53	8.12	11.46

Как видно из табличных данных, значения парциальной теплоты растворения с утяжелением молекулярной массы отдельных сорбатов на ЖКНФ увеличиваются, такая же закономерность отмечается и на его модифицированных формах. С повышением селективности жидкокристаллической неподвижной фазы, соответственно усиливается роль ориентационных и индукционных сил, в целом, энергия межмолекулярных взаимодействий. Следует отметить *пара*-селективность изученных неподвижных фаз. Таким образом, модифицирование ЖК катионами Cd^{2+} и Ag^+ существенно влияет на селективность ЖКНФ.

Литература

[1] Л.Г. Эприкашвили, М.А. Дзаганя и др. Расчёт некоторых термодинамических характеристик отдельных сорбатов по данным газовой хроматографии. *Georgian Engineering News*. 2011, 3, с.51-53.

DSC MONITORING METHOD OF DETONATION NANODIAMOND

N.V. Avramenko, M.V. Korobov, N.I. Ivanova, A.M. Parfenova, V.M. Senyavin, L.A. Beljaeva

Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

e-mail: natali@td.chem.msu.ru

Various forms of aggregated (AND) and disintegrated (DND) nanodiamond materials (dry powders or flakes, aqueous gel and dispersions) were carefully studied and characterized by different experimental methods. The most valuable characteristics are size and structure of the primary particles (X-ray diffraction patterns (XRD), High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) and etc.), chemical identity of the surface groups (Infrared Spectroscopy (IR) or X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Auger Electron Spectroscopy (AES)), size of the clusters in the dispersions (Dynamic Light Scattering (DLS), Small Angle Neutron Scattering (SANS)). However, all these traditional tools do not give complete analytical description of ND materials. With XRD, HRTEM etc. it is even difficult to distinguish AND from DND, not to mention discriminating between different types of existing DND materials. The aggregation state or dispersity of the ND materials in powders and gels is out of analytical control.

The major problem in producing of monodispersed diamond colloids lies in the necessity of deagglomeration of detonation soot and/or of removing of clusters formed by already isolated core particles in dry powders. To do this one must have an effective method to monitor the aggregation state or dispersity of powders and gels prior to the preparation of aqueous dispersions. In the absence of dispersity control at various stages of preparation the reproducibility of properties of existing ND materials is poor.

DSC is sensitive to the presence of aggregates/stable clusters of primary ND particles in dry powders and aqueous gels. These secondary particles are hardly detectable with XRD and HRTEM, though they create significant problem in preparing of monodispersed aqueous colloidal solutions.

The advantages of a suggested DSC analytical procedure are excellent reproducibility and small amount of sample necessary for making measurements. No preliminary treatment of the sample or additional treatment of experimental data is necessary. DSC trace as it is can be used for calculating suggested analytical parameter ΔT . Since ΔT is not sensitive to the state of the surface of ND crystals, the environment does not change it. The DSC parameter measured may be considered as fingerprints featuring every DND material. It fills up the gap in the list of analytical characteristics of ND, since no other method characterize dispersity in powders. DSC traces are useful for predicting properties of corresponding dispersions. Samples with identical XRD and HRTEM images gave visibly different DSC traces. Strong correlation was found between DLS data for colloids and DSC parameters for gels and powders of the same material.

DSC was used as a new tool capable to distinguish state of aggregation in dry and wetted ND materials and to follow changes in this state under different types of treatment. Extraction of isolated ND particles with the small diameters gave poor yield, revealing narrow size distribution of primary particles in detonation synthesis.

Based on DSC data we improved dispersity of existing ND materials and isolated samples with the best possible DSC parameters. ND samples with maximum achievable $\Delta T=20$ K was produced. It was monodispersed and consisted of narrow fraction of primary particles with $d = 3$ nm.

This work was supported by RFBR (grant №12-03-000653-a).

MODIFIED SOLID POLYMER ELECTROLYTES FOR CHEMICAL POWER SOURCES

Chitimbo M.S.¹, Yashtulov N.A.², Patrikeev L.N.^{1,3}

¹Peoples' friendship university of Russia, Moscow, Russian Federation

²National Research University "MPEI", Moscow, Russian Federation

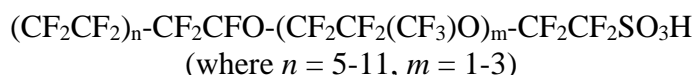
³National Research Nuclear University "MEPhI", Moscow, Russian Federation

E-mail: chitimbo@yandex.ru

Energy is one of the greatest challenges the world is facing currently. The use of chemical fuel cells as a source of energy can be of great support in solving this global problem if the performance of these cells is well optimized to provide high efficiency. This study provides a review of the use of emerging technology (nanotechnology) in reducing the main setback (fuel crossover) facing fuel cells by modifying solid polymer membranes, mainly Nafion, with Pt-metal nanoparticles [1-3].

At the core of the chemical fuel cells (CFC), the membrane electrode assembly (MEA), reaction sites are composed of an ion conducting solid polymer matrix (SPM) known as ionomer, next to the electrocatalytic surface such as platinum or its alloy nanoparticles embedded in an interpenetrating network of electronic and ionic conductors. The reactants, typically hydrogen at the anode and oxygen at the cathode react at these interfaces generating energy and producing water as the only by product. The basic function of SPM is to transport the protons from the anode electrode to the cathode electrode.

Therefore, the ideal membrane should have excellent proton conductivity, chemical and thermal stability, low permeability of the fuel and low cost [2]. Nafion is the most common polymer that is used as SPM. It is a copolymer of tetrafluoroethylene and sulphonyl fluoride vinyl ether and has a semi-crystalline structure [2,3]. This structure, which resembles Teflon, gives Nafion long term stability in oxidative and reductive conditions [2]. Nafion structure:



Many studies have been done in order to understand the true morphology of the SPM, including those of the Nafion type, using X-ray, neutron scattering and other techniques, and various theoretical models have been proposed on the complex mechanisms of proton conductivity through the membranes. Pt nanoparticles incorporated into the Nafion polymer film can be considered as a single composite platinum-Nafion (Pt/Nf).

The application of CFCs is facing two major challenges: low catalytic activity of oxygen reduction at the anode and fuel crossover through the SPM. The evolution of nanotechnology seems to provide a relief in counter attack these challenges. It has been found that using Nafion membrane stabilized by Pt-metal nanoparticles as an ionomer in CFC effectively reduces fuel crossover in the cell and gives a higher cell performance than that of a singular Nafion membrane [1].

Literature

- [1] N.A. Yashtulov, A.N. Bol'shakova, A.A. Revina, V.R. Flid, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim* [Russian Chemical Bulletin, Int. Ed], **2011**, 8, 1557-1561.
 [2] K.A. Mauritz, R.B. Moore. *Chemical Reviews*. **2004**, 104, 4535-4586.
 [3] C.D. Huang, K.S. Tan, H.Y. Lin, K.L. Tan. *Chem. Physics Letters*. **2003**, 371, 80-85.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

	A		Y		
Abramova A., 101 Avramenko N.V., 231		Yashtulov N.A., 232			
			A		
Beljaeva L.A., 231 Binnewies M., 41	B	Абаскулиева У.Б., 115 Абдуллаев Р.А., 158 Абдуллаева Г.Н., 54 Абдуллаева К.С., 67 Абиева А.Ю., 131 Абраменков А.В., 204 Абубакаров А.Г., 75, 188 Авраменко А.В., 216 Агагусейнова М.М., 53, 54 Адыгезалова М.Б., 54 Аждарова Д.С., 56, 68 Азизова А.Н., 55 Айсывакова О.П., 22, 29 Акопова О.Б., 195 Алдошин С.М., 49, 163 Алекберов Дж.А., 158 Александрова Д.И., 90 Алиев О.М., 56 Алиева А.М., 106 Алиева З.М., 67 Алиева Р.А., 58, 67, 126, 127, 131 Алиева Ф.Б., 57 Алиева Ф.С., 58, 126 Аликберова Л.Ю., 31 Альбов Д.В., 31, 37, 59 Амантаева Г.Ю., 71 Анаников В.П., 7 Андрейко Е.А., 189 Андрюков К.В., 190 Андрюшина И.Н., 75, 188 Аникин Н.А., 191 Анкудинова П.В., 21 Антоненко Т.А., 59 Антонов Д., 181 Антонович В.П., 90 Антончик А.П., 8 Ардашева Л.П., 80 Аронов А.Н., 26 Артамонова И.В., 60 Арутюнян Л.Р., 61 Арутюнян Р.С., 61 Аскерова Т.Я., 55 Асланов Л.А., 59 Астрелин И.М., 48 Атанасян Т.К., 183 Ашихмина Т.Я., 42			
Chitimbo M.S., 232	C				
Edwards A., 13	E				
Incerti-Pradillos C. A., 12 Ivanova N.I., 231	I				
Kabeshov M. A., 12 Kalashnykov Yu.V., 101 Kalashnykova A.N., 101 Korobov M.V., 231 Kulikova D.I., 117	K				
Malkov A.V., 12 Milke E., 41	M				
Nikolenko N.V., 101	N				
O’Hora P.S., 12	O				
Parfenova A.M., 231 Patrikeev L.N., 232	P				
Rubin M., 13 Rubina M., 13 Rubtsov A.E., 12 Ryabchuk P., 13	R				
Senyavin V.M., 231 Shipilovskikh S.A., 12	S		Б		
		Бабенко И.А., 62 Бабенко Т.А., 63			

Бабкина С.С., 99
Байкова О.И., 23
Байрамов Г.И., 127
Байрамова С.Т., 56
Батуева Т.Д., 65
Баулин В.Е., 110, 111
Баулин В.Е., 105
Баулина Т.В., 66
Бахманова Ф.Н., 67, 88
Бахтиярлы И.Б., 68
Баяхметова З.К., 69
Безрядин С.Г., 22, 29
Безуглый С.О., 199, 206
Белова И.А., 200
Белоглазова А.Л., 212
Белогурова О.А., 70
Белых Л.Б., 218, 219
Берберова Н.Т., 151, 152
Бердоносов П.С., 112
Бердоносов С.С., 46
Берестнева Ю.В., 171
Берестова Т.В., 71
Бешкенадзе И.А., 72, 92
Близнякова Е.И., 91
Бобровникова А.А., 157
Богатырев К. В., 119
Боголицын К.Г., 212
Боева О.А., 178
Боженко К.В., 163, 228
Борисов А.Н., 80
Борисов Р.С., 217
Бредюк О.А., 73
Бугаенко В.Л., 191
Буквешский Б.В., 155
Буланова Т.В., 157
Булдакова Н.С., 74
Булойчик Ж.И., 94
Бунякина Н.В., 153
Буранбаева Р.С., 215
Бурджанадзе М. Н., 223
Буханько В.А., 30
Бушмелева А.С., 31

В

Ван К.В., 33
Ван Нгуен, 132
Васильев Н.В., 23
Ведерников А.И., 10
Вербенко И.А., 75, 188
Вердизаде Н.А., 96, 115
Веретенникова Е.А., 124
Верхолотова К.В., 212
Вигоров А.Ю., 207
Вилейшикова Е.В., 93
Вильмс А.И., 62
Волков С.В., 64
Воробьёва Т.Н., 124
Ву Яохуань, 59
Вураско А.В., 91

Г

Гаджиева А.Б., 96
Гаджиева С.Р., 88, 158
Галкина Е.Н., 110
Гамидов С.З., 67
Гамидова Ш.А., 76
Гасанов Х.И., 55
Гасымов Ш.Г., 55
Гиниятуллина Ю.Р., 157
Гладилович В.Д., 165
Гладких В.Д., 25
Глушков В.А., 86, 87
Гогаладзе М.А., 72, 92
Годнева М.М., 77
Годунов Е.Б., 78
Гоева Л.В., 89
Гололобова Е.Г., 79
Голяков А.М., 80
Гончарова Е.А., 81
Горбачевич Г.И., 82
Горбик А.П., 187
Горичев И.Г., 60, 78, 79, 83, 99, 183, 197
Горюнова И.П., 157
Грамма В.А., 37
Грачева Ю.А., 59
Гржегоржевский К.В., 207
Григорьева В.Н., 222
Григорьева Д.В., 84
Гринёв В.С., 84
Гродский А.С., 200
Громов С., 60
Громов С.П., 10
Губанов М.А., 167
Гулиева З.Е., 53
Гусева Е.А., 32
Гусева Е.В., 24
Гусейнов Г.М., 192
Гюллярли У.А., 131

Д

Давидович Ю.А., 25
Давыдов В.В., 143, 144
Давыдова Г.А., 37
Данилов В.В., 85
Дегтярева О.А., 103
Дементьева М.В., 172, 229
Дёмина Л.И., 21
Денисов М.С., 86, 87
Джабиева З.М., 182
Джафарова Н.М., 88
Джусипбеков У.Ж., 69
Дзагания М.А., 230
Дзюва А.Э., 89
Дзюба К.А., 33
Дмитриева О.И., 206
Дмитриева С.Н., 10
До Тхюи Май, 176
Доброхотова Е.В., 34, 156
Доброхотова Ж.В., 109

Долаберидзе Н.М., 226
Долин С.П., 228
Домбай Н.В., 102
Дорошенко А.О., 199
Дружинина А.И., 198
Дружинина А.И., 193, 210
Дрючко А.Г., 153
Дударев В.И., 224
Дударева М.О., 35
Дуйсенбай Д., 69

Е

Егоров А.М., 81, 173
Егорова А.В., 90
Егорова А.Ю., 84
Егорова О.А., 99
Езерницкая М.Г., 36
Елаева И.Е., 63
Ермилова М.М., 217
Ерофеева О.С., 17
Ершов М.А., 47
Ершова Е.А., 36
Ефименко И.А., 17, 21
Ефимов Н.Н., 109, 139
Ефимова М.А., 173

Ж

Жарова П.А., 167
Желдакова Р.А., 82
Желновач А.В., 91, 128
Жиляева Е.И., 33
Жоржوليани Н.Б., 72, 92

З

Зажогин А.П., 93, 94
Заикин В.Г., 217
Зайцев Б.Е., 154
Залов А.З., 95, 96
Замалютин В.В., 37
Зауташвили М.Г., 230
Захарова Л.Я., 203
Захарова Т.В., 45
Зверева И.А., 174, 229
Зиганшина А.Ю., 203
Золотухина Н.А., 157
Зубов А.И., 97

И

Иваницкая И.А., 153
Иванов А.В., 73, 98, 107, 122, 147
Иванов С.П., 209, 215
Иванова В.Ю., 22, 29
Иванова И.С., 110, 111
Иванова М.Н., 159
Иванова Н.А., 17
Ивановская Н.П., 23
Изотов А. Д., 194
Изотов А.Д., 26, 139, 149

Ильин А.Н., 129
Илюхин А.Б., 109
Исакова И.В., 157

К

Казаков С.М., 142
Казакова Г.Д., 78, 99
Казакова Г.К., 100
Казакова Э.Х., 227
Казарян А.Г., 61
Капустина А.А., 102
Карпушина Г.И., 103
Кашапов Р.Р., 203
Кварталов В.Б., 38
Квернадзе Т.К., 223
Келбьшева Е.С., 36
Киреева О.А., 83, 99
Киселёв А.С., 104
Кисляченко Е.В., 153
Кнотьк А.В., 100
Кнотько А.В., 104, 118
Ковалёва М.И., 195
Коваленко О.В., 105
Ковальчук Т.В., 82
Ковальчукова О.В., 132, 133
Ковба М.Л., 220
Ковтун В.Ю., 25
Кожарова Л.И., 106
Кожемякина Н.П., 221
Козлов К.В., 202
Козырев А.Н., 39
Колбасов С.В., 25
Колосов Е.Н., 180, 214
Кольцова О.В., 47
Колядина Н.М., 38, 40
Комисаров Г.Г., 97
Комиссаров Г.Г., 164
Комиссарова О.А., 199
Комяк А.И., 93
Конг Тиен Зунг, 133
Коннова Г.Н., 11
Коновалов А.И., 203, 227
Кононова И.Е., 85
Копич Н. И., 196
Кордзахия Т.Н., 230
Коркодинова Л.М., 190
Корнев В.И., 74
Корнеева Е.В., 107
Коробейникова Е.Ю., 108
Королев В.В., 163
Коротеев П.С., 109
Короченцев В. В., 225
Корчагин Д.В., 49
Кострюкова Т.С., 23
Коцуба В.Е., 40
Кривенкова Н.П., 114
Криворотько Е.С., 110, 111
Крутиков А.А., 129
Крючкова Т.А., 174
Кудашева Ф.Х., 215

Кудрявцев И.Ю., 66
Кузин А.В., 197
Кузина Л.Г., 71
Кузнецов А.В., 140
Кузнецов Н.Т., 89
Кузнецова Е.С., 112
Кузнецова З.Г., 113
Кузьмин И.И., 114
Кузьмина Л.Г., 10, 37
Кузьминский М.Б., 191
Кузякин Д.В., 22, 29
Кулиев К.А., 115, 116
Кулиева Э.А., 136
Кули-заде Э.С., 56, 68, 76
Култышкина Е.К., 34, 156
Курбатова С.А., 118
Курилкин В.В., 79, 85, 97, 146

Л

Лазорьяк Б.И., 18
Лановецкий С.В., 221
Лебедева М.В., 175
Леоненко И.И., 90
Лепина А.В., 119
Либанов В.В., 102
Липунов И.Н., 91
Лисовенко А.С., 41
Лобанов Н.Н., 47, 149
Лобов А.Н., 209
Логина Е.С., 121
Логина Н.В., 82
Лойм Н.М., 36
Лосева О.В., 98, 122, 147
Лукьянов Б.С., 199
Лукьянова В.А., 193, 198, 210
Лукьянова М.Б., 199
Лунин В.В., 9
Луценко И.А., 123
Лысенко А.Б., 30
Любовская Р.Н., 33
Лялина Е.И., 42

М

Маврикиди Ф. И., 194
Майоров В. И., 225
Майоров В.И., 222
Максудова Т.Ф., 56
Малинина Е.А., 89
Малова А.В., 200
Мальтанова А.М., 124
Мамедов Е.И., 127
Мамедова Г. А., 125
Мамедова Н.Г., 115
Мамедова С.Р., 57
Мамедова С.Ш., 88
Мамедова Ф.О., 58
Мансурова К.А., 57
Марданова В.И., 126
Марданова С.Р., 67, 127

Марков А.А., 228
Маслаков П.А., 128
Маслакова Т.И., 91, 128
Маслова Г.Т., 94
Массалимов И.А., 71
Матвеев С.В., 66
Матвеева А.Г., 66
Меджидов А.А., 136
Мелихова М.В., 25
Мендкович А.С., 191
Меркулов Д.А., 108
Микадзе И.И., 205
Милаева Е.Р., 43, 59
Минаевская Л.В., 201
Минзанова С.Т., 129
Мирдзвели Н.А., 226
Мирзаи Дж.И., 67
Мирзоян П.И., 83
Миронов В.Ф., 129
Миронов Ю.В., 64
Миронова Д.А., 227
Миронова Е.А., 37
Миронова Л.Г., 129
Мирочник А.Г., 141, 155
Мирошниченко Е.А., 208
Михайленко Ю.А., 157
Михайлова А.В., 114
Михайловская Т.В., 130
Михайловский А.Г., 143, 144
Михаленко И.И., 176, 179
Мкртчян С.Л., 61
Монаенкова А.С., 220
Морозова Ю.Э., 227
Мотовилова Е.В., 145
Мошников В.А., 85
Мугалова Г.Р., 131
Мудрецова С.Н., 37
Муравьева С.А., 202
Муринов Ю.И., 209
Мухамедьярова Л.И., 22
Муханов Е.Л., 206
Мухитова Р.К., 203
Мухтарова З.М., 68

Н

Нагиев Х.Д., 131, 158
Наговицын И.А., 85, 97
Назаров А.А., 43
Назарова Г.Г., 67, 126
Налимова С.С., 85
Насири Ф.М., 106
Насртдинова Т.Ю., 65
Нгуен Динь До, 133
Небукина И.А., 177
Невская Е. Ю., 197
Нетреба Е.Е., 134
Нечаусов С.С., 204
Нечипоренко С.П., 25
Нижарадзе М.О., 226
Никольский В. М., 196

Никольский В.М., 121, 130
Новоторцев В.М., 109
Новрузова Ф.А., 76
Ноникашвили Н.У., 205
Носова Ю.Н., 43
Нугуманов Т.Р., 209
Нургаалиева Г.О., 69

О

Ованесян Н.С., 49
Овечкина Н.М., 135
Огилько Г.В., 123
Огородникова Н.П., 44
Одинцов А.А., 178
Ожогин И.В., 206
Оленев А.В., 112
Орехова Н.В., 217
Осин Н.С., 23
Осипова Н.А., 223
Осипович Н.П., 82
Османов Н.С., 136
Османова С.Н., 136
Островский К.П., 216
Остроушко А.А., 207

П

Павлова И.В., 137
Падня П.Л., 189
Панина А.П., 199
Папина Т.С., 198
Папынов Е.К., 222, 225
Паршина Л.Н., 138
Пасечник М.П., 66
Пашкова О.Н., 139, 149
Пашковская И.Д., 94
Пащенко Л.Л., 208
Пендин А.А., 113
Первова И.Г., 91, 128
Пестов А.В., 140
Петрашевская Т.В., 82
Петрова С.Ф., 209
Петросян Г.Г., 61
Петроченкова Н.В., 141
Печникова А.С., 159
Пименова С.М., 193, 198, 210
Пирцхалава Н.В., 230
Плевина Е.В., 211
Плохих И.В., 142
Поварова Е.И., 179
Поддельский А.И., 151, 152
Подольская Е.П., 165
Пожаров М.В., 45
Пойлов В.З., 221
Покутний С.И., 187
Политова Е.Д., 35
Половняк В.К., 137
Полякова Е.И., 143, 144
Полякова И.Н., 89, 110
Попова Н.Р., 212

Попова Т.В., 145, 159
Портнягин А.С., 150
Прожерина А.М., 91
Пронина А.А., 146
Протасенко Н.А., 151
Психа Б.Л., 39
Путляев В.И., 100, 104, 118
Пылинина А.И., 176, 179
Пятова Е.Н., 110, 111

Р

Р.М. Варущенко, 193, 210
Рагимова В.М., 56
Ракша Е.В., 171
Ревина А.А., 175, 178
Резниченко И.А., 75, 188
Родина Т.А., 98, 122, 147
Роман Л.Ю., 148
Рошаль А.Д., 206
Рудницкая О.В., 34, 156
Рукк Н.С., 37
Рустамова Дж.Т., 106
Рябов М.А., 143
Рябухин Ю.И., 44

С

Саварина М.А., 70
Садовая И.В., 213
Сайгак Д.В., 150
Сайниев Д.А., 209
Салех М.М., 180, 214
Салманова Н.И., 53
Санина Н.А., 39, 49
Саныгин В.П., 139, 149
Саратовских Е.А., 39
Сафиуллина А.А., 215
Сафроненко М.Г., 35
Сафронова Т.В., 100, 104, 118
Свердлова Н.Д., 23
Свистунова И.В., 150
Свитова А.О., 224
Седакина Н.Е., 216
Селютин А.А., 165
Сергеев М.О., 178
Сергиенко В.С., 133, 143, 144
Серов Ю.М., 172, 174, 229
Симакова О.Е., 103
Скворцов В.Г., 47
Скрипинец Ю.В., 90
Скрябина А.Ю., 37
Слепухин П.А., 140
Слюдина М.С., 217
Смирнова Н.Н., 177
Смоленцев А.И., 64
Смолянинов И.В., 151, 152
Смолянинова С.А., 152
Сокол В.И., 38, 143, 144
Солдатенков А.Т., 38, 40
Сорока О.Г., 218

Старкова Н.Н., 44
Стефанович С.Ю., 18
Стогний В.И., 48
Стойков И.И., 189
Сторожева А.А., 91
Стороженко Д.А., 153
Страшнов П.В., 132
Стрелкова Т.В., 36
Султанова Э.Д., 203
Суров О.В., 211
Суходолов Н.Г., 165

Т

Тайдаков И.В., 154
Татарина Э.С., 157
Твердохлеб Д.А., 46
Тимошкин А.Ю., 41
Титов А.А., 32
Титова Ю.А., 207
Титова Ю.Ю., 218, 219
Тифлова Л.А., 220
Тихомирова А.В., 157
Тихонов В.А., 221
Толкачева Л. Н., 196
Третьякова Г.О., 155
Трофимов Б.А., 138
Труханенко А.В., 222
Туровский Н.А., 171
Тюрин В.Ю., 59

У

Уваров В., 181
Узлова Е.М., 63
Украинец И.В., 90
Ульянова М.И., 140
Умрейко Д.С., 93
Умрейко С.Д., 93
Уротадзе С.Л., 223
Усолкин А.Н., 105
Усубалиев Б.Т., 57
Утенышев А.Н., 163
Учанеишвили Т.Г., 205
Ушаков Е.Н., 10

Ф

Фазылова А.А., 215
Фам У.Т., 94
Федоренко Е.В., 155
Федорова О.В., 207
Федорченко И.В., 26
Федотов А., 181
Филатов А.В., 139, 149
Филатова Е.Г., 224
Филиппов О.А., 32
Флакина А.М., 33
Флид В.Р., 175
Фокина А.И., 42
Фомичева Е.В., 156
Фортальнова Е.А., 34, 35, 146

Х

Хайруллина И.А., 174
Халанский К.Н., 206
Хальченко И.Г., 222, 225
Харламов С.В., 203
Харькова Л.Б., 64

Ц

Цепаева О.В., 129
Церодзе Н.П., 205
Цивадзе А.Ю., 105, 111
Цинцкаладзе Г.П., 223
Цицишвили В.Г., 226
Цодиков М., 181
Цодиков М.В., 166, 167
Цыпленкова А.Ю., 47

Ч

Чаркин Д.О., 142
Чевела В.В., 22, 29
Черкасов В.К., 151
Черкасова Е.В., 157
Черкасова Т.Г., 157
Черненко В.Ю., 48
Чернышова Е.Н., 60
Чертков В.А., 204
Чикунев И.Е., 25
Чинь Н.Х., 94
Числова И.В., 174, 229
Чистяков А.В., 166, 167
Чудинова Г.К., 85, 97
Чундак С.Ю., 148
Чураков А.В., 17, 21
Чырагов Ф.М., 58, 88, 126, 127, 158

Ш

Шалаева Я.В., 227
Шамсиев Р.С., 37
Шапкин Н.П., 102, 222, 225
Шарай Т.В., 70
Шарашенидзе Т. В., 223
Шарифуллина Г.Ф., 228
Шаталова Т.Б., 100, 104, 118
Шаулина Л.П., 63
Шеберстов К.Ф., 204
Шевченко А.И., 159
Шешко Т.Ф., 172, 174, 229
Шилов Г.В., 33, 49
Шишилов О.Н., 21
Шишов А.С., 141
Шкляев Ю. В., 144
Шматко Н.Ю., 49
Шмидт Ф.К., 218, 219
Шпаковский Д.Б., 59
Шпанько И.В., 213
Штырлин В.Г., 129
Шульга А., 229
Шустов В.Э., 165

Щ

Щеглова Н.В., 145, 159
Щеголихина Н.А., 201
Щербакова Я.И., 114

Э

Эллерт О.Г., 166
Эллерт. О., 181
Эприкашвили Л.Г., 230
Эфенди А.Дж., 106

Ю

Юдицкая Д.П., 215

Я

Яковлев А.А., 121
Якуткина О.В., 182
Якушева Е.А., 183
Янко О.Г., 64
Яштулов Н.А., 175

Центр Коллективного Пользования

«Физико-химические исследования новых материалов, веществ и каталитических систем»
(ЦКП ФХИ)

Адрес: 115419, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, ЦКП ФХИ

Тел.: 8 (495) 955 09 42

Факс: 8 (495) 952 26 44

8 (495) 955 09 70

e-mail: ckp_fhi@sci.pfu.edu.ru

Центр коллективного пользования «Физико-химические исследования новых материалов, веществ и каталитических систем» (ЦКП ФХИ) совместно с кафедрами факультета физико-математических и естественных наук предлагает проведение научно-исследовательских работ в следующих направлениях:

- Качественный и количественный элементный анализ широкого круга твердых, порошкообразных и жидких материалов (металлов и сплавов, стекла, керамика, пластмассы, масла, огнеупоры, цемент, горные породы, почвы, донные отложения и др.), продуктов тонкого органического синтеза, полимерных материалов, растительных и синтетических волокон, углей, продуктов нефтепереработки с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрофотометра «Clever C-31», атомно-адсорбционного спектрометра SHIMADZU AA140/240 с пламенной атомизацией, универсального элементного CHNOS анализатора EuroEA-3000, а также газового хроматографа "Хроматэк-Кристалл 5000М".
- Проведения многокомпонентного анализа органических и неорганических соединений (твёрдых, жидких и газовых) в спектральном диапазоне 350-7800 см⁻¹, а также в дальней области до 50 см⁻¹ с помощью ИК-Фурье спектрометров Nicolet 6700/iS50 и FT-801.
- Проведение тестов биологической активности химических соединений на многофункциональном планшетном анализаторе Tecan Infinite-1000.
- Рентгенофазовый анализ поликристаллических материалов на рентгеновском дифрактометре для поликристаллических материалов ДРОН-7. Исследование нано(микро)структуры поликристаллических материалов (металлов, катализаторов, полупроводников и др.), влияния различных технологических обработок на микроструктуру и свойства материалов. Исследование степени кристаллической чистоты субстанций и других фармацевтических препаратов различных производителей. Полиморфизм.
- Синтез порошковых и керамических материалов методом высокотемпературного микроволнового спекания в СВЧ печи НАMiLAB-M1500.
- Гидрирование, дейтерирование и C-C сочетание органических соединений в широком интервале температур (10–150 °С) и давлений (0–100 бар) на проточном реакторе H-Cube Pro. Быстрое, эффективное и селективное гидрирование функциональных групп и кратных связей, скрининг катализаторов гидрирования.
- Проведение химических реакций в условиях инициирования жестким УФ-облучением на реакторе для фотохимических реакций Ace Glass.

ПРАЙС-ЛИСТ

на оказание услуг по проведению физико-химических исследований образцов.

Наименование исследований	Стоимость работ *, руб. (1 образец)	НДС 18%, руб.	Стоимость работ *, в том числе НДС 18%, руб. (1 образец)
ИК-спектроскопия, Средняя область (KBr)	500	90	590
ИК-спектроскопия, Дальняя, средняя область, НПВО (алмаз, ZnSe)	200	36	236
Рентгенфлуоресцентный полуколичественный анализ (порошковые и твердые материалы) от Al до U	200	36	236
Рентгенфлуоресцентный количественный анализ (порошковые и твердые материалы) элементов от Na до U	400/элемент + 150/каждый следующий элемент в образце	72+27	472/элемент + 177/каждый следующий элемент в образце
Рентгенфлуоресцентный полуколичественный анализ растворов от Al до U	200	36	236
Рентгенфлуоресцентный количественный анализ растворов элементов от Na до U	425/ элемент + 150/каждый следующий элемент в образце	76.5+27	501.5/ элемент + 177/каждый следующий элемент в образце
Атомно-абсорбционная спектрометрия (порошковые и твердые материалы)	650/элемент +190/каждый следующий элемент в образце	117+34,2	767/элемент+224, 2/каждый следующий элемент в образце
Атомно-абсорбционная спектрометрия (вода питьевая, природная на наличие As или Hg и др.)	650/элемент +190/каждый следующий элемент в растворе	117+34,2	767/элемент+224, 2/каждый следующий элемент в образце
Элементный анализ CHNS на приборе EuroVector (3 сжигания на образец)	500	90	590
Элементный анализ CHNS на приборе EuroVector (2 сжигания на образец)	400	72	472
Рентгендифракционный спектр (стандартный)	800	144	944
Рентгендифракционный спектр, прецизионные измерения	800 /1-й час + 500 каждый следующий час	144+90	944 1-й час + 590 каждый следующий час
Тест биологической активности на приборе Tecan Infinite-1000	договорная		

*Стоимость работ по нестандартным методикам, дополнительной обработки данных договорная и согласовывается с Заказчиком отдельно.

Научное издание

**ТРЕТЬЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
(с международным участием)
«УСПЕХИ СИНТЕЗА
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ»**

Москва, 21–25 апреля 2014 г.

ЧАСТЬ 2

*Секции «Неорганическая и координационная химия»,
«Физическая и коллоидная химия»*

Тезисы докладов

Издание подготовлено в авторской редакции

Технический редактор *Н.А. Ясько*
Дизайн обложки *М.В. Рогова*

Подписано в печать 07.04.2012 г. Формат 60×84/8.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 30,5. Тираж 180 экз. Заказ 340.

Российский университет дружбы народов
115419, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3

Типография РУДН
115419, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, тел. 952-04-41