

# МАТЕРИАЛЫ

XIV Всероссийской  
научно-практической  
конференции  
имени профессора Л.П. Кулёва  
студентов и молодых ученых  
с международным участием  
«Химия и  
химическая технология  
в XXI веке»

13–16 мая 2013 г.  
Томск

**Министерство образования и науки РФ  
Томский политехнический университет  
Институт природных ресурсов  
Институт физики высоких технологий  
Физико-технический институт**

# **МАТЕРИАЛЫ**

**XIV ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ  
КОНФЕРЕНЦИИ ИМЕНИ ПРОФЕССОРА Л.П. КУЛЁВА  
СТУДЕНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ  
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ**

**«ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ»**

**Том 1**

**13–16 МАЯ 2013 Г.  
ТОМСК**

Материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». Том 1. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. 325 с.

В сборнике представлены материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». В докладах обсуждаются проблемы химии и химической технологии органических и неорганических веществ и материалов. Значительное внимание уделено физико-химическим методам анализа и их применению в исследовании объектов окружающей среды, а также ресурсосберегающим и безотходным технологиям, технологиям редких элементов, обезвреживанию и утилизации токсичных веществ и материалов

---

Статьи распределены по секциям и упорядочены в алфавитном порядке по фамилии первого автора. Авторский указатель и содержание расположены в конце каждого из двух томов

---

---

Оргкомитет конференции:  
634050, г. Томск, просп. Ленина, 43а, ТПУ, корпус 2, ИПР, каф. ХТТ  
orgcom13@chemstud.tpu.ru

---

---

© Авторы  
© Томский политехнический университет

---

**Секция I.**  
**Химия и химическая технология**  
**неорганических веществ и материалов**

---

---

**Получение кислотостойких керамических материалов**

*А.В. Адыкаева*

*Научный руководитель — к.т.н., доцент И.Б. Ревва*  
*Томский политехнический университет*  
*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, revva@tpu.ru*

Кислотоупорные керамические материалы могут длительное время противостоять действию жидких коррозионных сред. Их используют для устройства полов, трубопроводов, газоходов, футеровки аппаратов на химических предприятиях. Характерная особенность таких материалов – небольшая пористость и соответственно низкое водопоглощение. Промышленность выпускает кислотоупорные кирпичи, плитки, трубы и фасонные изделия.

В качестве пластичного компонента для составов использовалась глина Берлинского (Южно-Уральского) месторождения – крупнейшего в Уральском регионе.

Химический состав глины представлен в таблице 1. Согласно ГОСТ 9169–2001 по содержанию  $Al_2O_3$  в прокаленном состоянии (36,01 %) берлинская глина относится к основному глинистому сырью с низким и средним содержанием красящих оксидов  $Fe_2O_3$  и  $TiO_2$  (1,50 % и 1,04 % соответственно).

**Таблица 1.** Химический состав сырьевых материалов

Сырье	Содержание оксидов, %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Δm <sub>пирк.</sub>
Берлинская глина	51,01	31,20	1,30	0,90	0,45	0,55	0,99	0,25	13,35
	58,87	36,01	1,50	1,04	0,52	0,63	1,14	0,29	-
Покровский фельзит	74,37	16,03	1,54	0,06	0,79	0,04	3,44	2,90	1,83
	75,35	16,17	1,57	0,06	0,80	0,04	3,50	2,96	-

По гранулометрическому составу, согласно ГОСТ 9169–2001 исследуемая глина относится к высокодисперсному глинистому сырью с содержанием фракции размером менее 1 мкм более 80 %, что определяет ее высокую связующую способность. Крупнозернистых

включений размером более 1 мм в исследуемом глинистом сырье не наблюдалось.

Минералогический состав использовавшейся в работе глины оценивался методом рентгенофазового анализа. Установлено, что данная глина представляет собой каолинитовое глинистое сырье с примесью иллита и кварца. По числу пластичности (19,7) берлинская глина относится к среднепластинным глинам, с умеренной чувствительностью к сушке (1,14), что обусловлено наличием в минералогическом составе примесей кварцевого материала, ухудшающего условия влагопереноса при сушке.

В качестве добавки снижающей температуру спекания использовался природный материал – фельзит, который представляет собой мелкозернистую основную массу кислых эффузивных пород, состоящую из калиевого полевого шпата (ортоклаза) и кварца, иногда кислое плагиоклаза и темноцветных минералов (пироксена, биотита и др.).

Химический состав фельзита представлен в таблице 1. Согласно ГОСТ 9169–2001 по содержанию  $Al_2O_3$  данная порода относится к кислому сырью с низким содержанием красящих оксидов.

Исследовали двухкомпонентные составы с добавкой фельзита в количестве от 10 до 30 % мас. с шагом 10 %. Глину месторождения предварительно высушивали и измельчали до прохода через сито 1 мм. Исходную фельзитовую породу с размером куска 5–10 мм подвергали грубому дроблению на щековой дробилке, затем тонкому помолу в конусной дробилке до получения фракции менее 0,063 мм.

Образцы формовали по пластической технологии в виде плиток 50 x 50 x 10 мм и кубиков размером 25 x 25 x 25 мм. Образцы высушивали в естественных условиях до постоянной массы, затем определяли основные технологические свойства.

По полученным данным с введением 10 мас. % фельзита прослеживается резкое уменьшение воздушной усадки с 11,3 % до 7,6 %, что связано с непластичной природой фельзита. Прочность при сжатии высушенных образцов снижается в 3 и более раза, что связано с низкими значениями предела прочности при сжатии самого фельзита.

Оценка роли фельзитовой породы, как снижающего температуру спекания компонента проводилась по изменению керамических свойств. Они оценивались показателями огневой усадки, водопоглощения и предела прочности при сжатии образцов, обожженных при температурах 1000, 1050 и 1100 °С.

По мере увеличения доли фельзита в смеси процесс спекания происходит более интенсивно, что сопровождается снижением значений водопоглощения, с закономерным увеличением механической прочности и огневой усадки масс. С ростом температуры обжига от 1000 до 1100 °С процесс спекания также интенсифицируется.

Оптимальными значениями прочности при сжатии и водопоглощения обладает состав с содержанием фельзита 30 %, обожженный при температуре 1100 °С, который отвечает требованиям ГОСТ 474–90 Кирпич кислотоупорный. Технические условия показатели для кирпича класса В.

---

### **Теплообмен в зоне нагрева вагранок минераловатного производства**

***Д.Г. Алпацкий, С.В. Самченко***

***Научный руководитель - д.т.н., профессор С.В. Самченко***

*ФГБОУ ВПО «Московская государственная академия коммунального хозяйства и строительства»*

*109029 г. Москва, ул. Средняя Калитниковская, д. 30  
alpacky@mail.ru*

Энергетическая сущность процесса переплава в минераловатной вагранке заключается в максимальном расходовании образованной теплоты в кислородной зоне горения на нагрев исходных сырьевых материалов и продуктов плавки, включая компенсацию скрытой теплоты плавления, и минимальном расходовании теплоты на восстановительные процессы и потери тепла.

Идеальный топливный процесс нейтрального характера, когда минимум теплоты отвлекается на восстановительные процессы, отличается тем, что сразу после кислородной зоны горения раскаленные газы поступают в область интенсивной теплоотдачи к материалу, где они должны быстро охладиться до температуры 800 °С, в результате чего реакция восстановления диоксида углерода быстро замедляется. Загруженный в вагранку лишний кокс угорает в ее редуccionной зоне, превращаясь в оксид углерода (II), при этом возрастают затраты тепла на восстановительные процессы и снижается производительность вагранки.

Горение кокса гетерогенный процесс, лимитирующими стадиями процесса могут протекать как в диффузионной, так и кинетических областях.

При нагреве материала с низкой теплопроводностью процесс теплообмена в целом лимитируется внутренней передачей тепла. Активизацию теплообмена можно произвести, например, за счет увеличения разности температур теплоносителя и поверхности слоя шихты, за счет увеличения объема вдуваемого воздуха в вагранку, а также уменьшения отношения массы кокса к массе сырья.

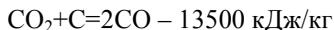
Характер изменения температур в слоях шихты характеризуется тем, что интенсивность нагрева шихты в высокопроизводительных плавках № 1, 2, 3 (таблица 1) в редуционной зоне при температурах более 800 °С выше, чем в малопроизводительной плавке № 4.

**Таблица 1.** Средние результаты работы вагранок

Номер	Отношение массы кокса к массе сырья при загрузке	Параметры дутья			Состав отходящих газов, % по объему			Показатель горения кокса: CO <sub>2</sub> /(CO <sub>2</sub> +CO)	Производительность, кг/час	Температура струи, °С
		Давление, кПа	Интенсивность, м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·мин	Расход, м <sup>3</sup> /ч	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>			
1	0.210	7.28	55.60	4060	10.6	14.5	0.59	0.423	2000	1296
2	0.167	8.5	71.0	5240	14.0	10.0	-	0.583	2700	1310
3	0.187	6.5	67.0	4900	14.5	11.0	-	0.570	2500	-
4	0.230	5.72	50.76	3700	6.34	19.0	1.68	0.250	1515	1335

Следовательно, раскаленные дымовые газы при повышении интенсивности дутья в вагранку при работе на шлаках с кислыми добавками до 67 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·мин и более и отношении массы кокса к массе сырья 0,2-0,18 (таблица 1) и менее поступают в область интенсивно теплоотдачи к материалу шихты в редуционной зоне вагранки.

Это влечет за собой более быстрый нагрев сырья и охлаждения дымовых газов в редуционной зоне за счет теплоотдачи к материалу и как следствие – уменьшение скорости восстановления CO<sub>2</sub> в CO. И наоборот, при малой интенсивности дутья (плавка 4, равной 5,7 кПа) и большом отношении массы кокса к сырью в редуционной зоне вагранки развиваются в основном процессы восстановления CO<sub>2</sub> в CO и снижение температуры дымовых газов происходит главным образом за счет теплопоглощения на поверхности кокса из-за эндотермической реакции



Результаты исследования показали, что интенсификация процесса плавления за счет увеличения интенсивности дутья и уменьшения отношения массы кокса к массе сырья способствует уменьшению высоты редуccionной зоны.

Таким образом, из вышеизложенного можно заключить, что повышение параметры дутья, таких как давление до 8,5 кПа, интенсивность до  $71 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{мин}$ , расход до  $5240 \text{ м}^3/\text{ч}$ , при одновременном снижении отношения массы кокса к массе сырья при загрузке до 0,167 позволяет увеличить производительность агрегата, за счет более полного горения топлива.

### Теплоемкость и термодинамические свойства теллурида стронция-церия

**Ә. Аманжан, С.С. Шакеев, А.А. Ашеева, К.Б. Әтем, Д.С. Балташ, Н.А. Махатова**

*Научный руководитель – д.х.н., профессор К.Т. Рустембеков  
Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова  
100028, Караганда, ул. Университетская, 28, aselek22@mail.ru*

Теллур и его соединения являются перспективными объектами для поиска новых полупроводниковых и сегнетоэлектрических материалов.

Цель данной работы – синтез и калориметрическое исследование теплоемкости нового теллурида стронция-церия. Для синтеза двойного теллурида использовали оксиды церия и теллура (IV), карбонат стронция квалификации «х.ч.». Синтез соединения проводили твердофазным способом [1]. Образование равновесного состава соединения контролировали методом рентгенофазного анализа. Теплоемкость теллурида исследовали методом динамической калориметрии на серийном приборе ИТ-С-400 в интервале температур 298,15 – 673 К (табл. 1). Погрешности измерения теплоемкости при всех температурах находятся в пределах точности прибора ( $\pm 10 \%$ ).

**Табл. 1.** Экспериментальные данные по удельной и мольной теплоемкостям  $\text{SrCe}(\text{TeO}_3)_3$

Т, К	$C_p \pm \bar{\delta},$ Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta,$ Дж/(моль·К)	Т, К	$C_p \pm \bar{\delta},$ Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta,$ Дж/(моль·К)
298,15	0,2869±0,0102	216±18	498	0,6232±0,0179	470±39
323	0,3517±0,0073	265±22	523	0,4160±0,0137	314±26
348	0,4185±0,0103	316±26	548	0,4513±0,0143	341±28
373	0,4742±0,0119	358±30	573	0,5247±0,0183	396±33

398	0,5067±0,0178	382±32	598	0,6012±0,0200	454±38
423	0,4609±0,0131	348±29	623	0,6202±0,0135	468±39
448	0,4294±0,0127	324±27	648	0,6647±0,0199	502±42
473	0,5156±0,0177	389±32	673	0,701±0,0213	529±44

При каждой температуре для усредненных значений удельной теплоемкости определяли среднеквадратичные отклонения ( $\bar{\delta}$ ), а для мольной теплоемкости – случайные составляющие погрешности  $\Delta$ .

При исследовании зависимости теплоемкости двойного теллуриата от температуры при 398 и 498 К обнаружены резкие аномальные  $\lambda$ -образные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами II рода. На основании экспериментальных данных, с учетом температур фазовых переходов II рода выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости теллуриата  $C_p^0 = a + bT + cT^{-2}$  и найдены их коэффициенты (a, b, c) в интервале 298,15 – 673 К.

С использованием опытных данных по  $C_p^0 \sim f(T)$  и расчетного значения  $S^0(298,15)$  [2] по известным соотношениям в интервале 298,15 – 673 К вычислены температурные зависимости термодинамических функции  $C_p^0(T)$ ,  $S^0(T)$ ,  $H^0(T) - H^0(298,15)$  и  $\Phi^{xx}(T)$  теллуриата (табл. 2).

**Табл. 2.** Термодинамические функции  $\text{SrCe}(\text{TeO}_3)_3$  в интервале 298,15 – 673 К

T, K	$C_p^0(T) \pm \Delta$ , Дж/(моль·К)	$S^0(T) \pm \Delta$ , Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15)$ $\pm \Delta$ , Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$ , Дж/(моль·К)
298,15	216±18	319,5±10	-	-
300	221±18	321±10	418±35	320±36
325	275±23	341±10	6665±553	320±36
350	319±26	363±11	14106±1169	323±36
375	355±29	386±12	22555±1870	326±37
400	380±32	446±13	44832±3717	334±38
425	351±29	468±14	9136±757	447±50
450	330±27	476±14	12837±1064	448±51
475	403±33	380±11	9160±759	360±41
500	458±38	386±12	13397±1111	359±41
525	319±26	396±12	5924±491	385±43
550	375±31	415±12	16302±1351	386±44
575	420±35	431±13	15761±1307	403±45
600	456±38	455±14	45293±3755	380±43
625	485±40	472±14	48534±4023	394±44

650	508±42	496±15	51104±4237	417±47
675	341±44	511±15	78624±6518	395±45

Обнаруженные  $\lambda$ -образные эффекты, в ходе изменения теплоемкости от температуры относящиеся к фазовым переходам II рода, свидетельствуют о ценных электрофизических свойствах нового теллурита стронция-церия. Результаты исследований могут представлять интерес для неорганического материаловедения и направленного синтеза халькогенидов с заданными свойствами, физико-химического моделирования химических и металлургических процессов с участием соединений теллура, а также могут служить исходными данными для фундаментальных справочников и информационных банков по термодинамическим константам неорганических веществ.

### Список литературы

1. Рустембеков К.Т., Дюсекева А.Т. // Журн. физ. химии РАН. 2012. Т. 82. № 8. С. 1272-1276.
2. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических констант. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.

### **Дисперсность и пористая структура оксидов олова, полученных электрохимическим синтезом с помощью переменного тока**

**М.А. Балмаинов, Д.А. Горлушко, Н.В. Усольцева, А.С. Долинина**

*Научный руководитель – д.т.н., профессор В.В. Коробочкин*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: Mihab@tpu.ru*

Большинство эксплуатационных (каталитических, сорбционных, пигментных) свойств оксидов и гидроксидов металлов связаны с дисперсностью и характеристиками пористой структуры материалов. Влияние таких параметров, как удельная площадь поверхности ( $S_{уд}$ ), суммарный объем пор ( $V_{\Sigma}$ ) и условный диаметр пор ( $d_{пор}$ ), на протекание гетерогенных процессов носит определяющий характер.

Как отмечается авторами [1, 2], способ получения прекурсоров во многом определяет характер пористой структуры и размер частиц получаемых продуктов. С этих позиций представляет научный и практический интерес исследование характеристик пористой структуры и дисперсности оксидов олова в зависимости от параметров процесса их электрохимического синтеза с использованием переменного тока.

Известно, что величина удельной площади поверхности и условный диаметр пор получаемых продуктов определяются размерами и формой первичных частиц и условиями образования из них агрегатов. Для пяти образцов были проведены детальные исследования пористой структуры, результаты которых представлены в таблице.

Данные показывают, что полученные продукты обладают значительным суммарным объемом пор - от 0,07 до 0,25 см<sup>3</sup>/г. При этом среднее значение диаметра пор варьирует в небольшом интервале 10–19 нм. Вместе с тем для продуктов, синтезированных в растворах NaCl с концентрациями 5 и 15 % мас., объем микропор ( $V_{\mu}$ ), которые, как правило, вносят наибольший вклад в значения  $S_{уд}$ , в 4–10 раз меньше, по сравнению с объемом микропор образцов, полученных в растворах NaCl с концентрациями 3 и 25 % мас. В то же время площадь удельной поверхности образцов, для получения которых использовались растворы соли средних концентраций, выше, чем образцов синтезированных в растворах, концентрации которых соответствуют границам выбранного интервала значений.

**Таблица.** Параметры пористой структуры синтезированных оксидов олова

Концентрация хлорида натрия, % мас.	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\mu}$ , см <sup>3</sup> /г	$d_{пор}$ , нм
3	3,0	52,1	0,2508	0,0069	19,2
5	3,0	70,5	0,1877	0,0006	10,6
15	1,0	65,2	0,2089	0,0012	12,8
25	3,0	30,9	0,1035	0,0044	13,3
25	1,0	16,8	0,0738	0,0033	17,5

Примечательно, что за счет более крупнопористой структуры сорбционный объем порошков SnO<sub>2</sub>, полученных электросинтезом, в 2–3 раза выше, чем для образцов, приготовленных методом осаждения в щелочной среде [3, 4].

Измеренный с помощью электронного микроскопа и рассчитанный размер частиц полученных оксидов олова варьирует в интервале 10–52 нм.

Наибольшей дисперсностью и удельной площадью поверхности обладают образцы, синтезированные в растворе NaCl с концентрацией 15 % мас. при плотности тока 3 А/см<sup>2</sup>.

### Список литературы

1. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978. 484 с.

2. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Ликумович А.Г. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 3. С. 472–479.
3. Гаврилов В.Ю. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 2. С. 304–309.
4. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 407 с.

## **Концентрирование гликолевой кислоты методом электродиализа с биполярными мембранами**

**А.В. Беренда, П.С. Щербаков**

*Научный руководитель – д. х. н., профессор О.В. Водянкина  
Томский государственный университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: bav\_andrei@mail.ru*

Гликолевая кислота (НГл) обладает рядом важных свойств, обуславливающих ее широкое практическое применение в медицине: она широко используется в качестве мономера для получения биоразлагаемых гомополимеров и сополимеров с заданными свойствами, используемых, главным образом, в медицине в качестве саморассасывающихся имплантатов. Полимеры на основе НГл могут применяться в качестве барьерных материалов, препятствующих проникновению кислорода в упаковку, например, тетрапаки. Благодаря малым размерам молекулы данное органическое соединение обладает высокой проникающей способностью, что стало одной из основных причин использования вещества в косметологической практике для нормализации процессов обмена и кожной микроциркуляции, что позволяет эффективно бороться с гиперкератозом, себореей, целлюлитом, ихтиозом, фотостарением и повышенной сухостью кожи. Кроме того НГл низко токсична, поэтому она заменяет гораздо более вредные средства на основе щавелевой кислоты при производстве промышленных чистящих средств и средств, применяемых для дезинфекции контура циркуляции диализной жидкости гемодиализных аппаратов. Вещество используют для реабилитации водозаборных скважин, в кожевенной, нефтегазовой, металлообрабатывающей, фармацевтической и пищевой промышленности.

Современные промышленные способы получения НГл связаны с применением таких токсичных веществ, как формальдегид и циановодородная кислота, что обуславливает загрязнение конечного продукта различными токсичными примесями, опасными для здоровья человека. В данной работе в качестве сырья для получения НГл

использовался низкотоксичный глиоксаль, единственное российское производство которого находится на территории нашего региона.

Целью настоящей работы является разработка методики концентратирования НГл методом элетродиализа с биполярными мембранами из 5 %, масс. раствора НГл, полученного аналогичным методом и прошедшего предварительную очистку на катионите в  $H^+$ -форме.

Для концентрирования НГл использовался электородиализатор-концентратор (далее ЭДК) с двухкамерной элементарной ячейкой, состоящей из рассольной и обессольной камер, образованных чередующимися гомогенными армированными биполярными мембранами fumasep FBM и гетерогенные анионообменные мембранами МА-40, МА-41 (ОАО «Щекиноазот», Россия), МА (АО «Мега», Чехия) и МА (Шанхайский химический комбинат, Китай). Электроды ЭДС выполнены из платинированного титана. Анодная и катодная камеры гидравлически соединены последовательно и замкнуты в контур. В качестве электродного раствора использовался 0,01 М NaOH. Эффективная площадь электродов (и мембран) составляет 100 см<sup>2</sup>, соответственно. Т.о. общая полезная площадь мембран составила ~ 1 м<sup>2</sup>. Расстояние между мембранами фиксировалась с помощью полиэтиленовых прокладок рамочного типа толщиной ~ 1 мм. Мембраны отделены друг от друга гофрированной перфорированной сеткой-турбулизатором, изготовленной из ПВХ. Скорость потока в рассольном и обессольном трактах составляла 20 л/ч. Циркуляция в рассольном, обессольном и электродном трактах осуществлялась по замкнутому контуру. Собранная элетродиализная установка была подключена к регулируемому источнику постоянного тока ЛИПС-35. Максимальное напряжение блока питания 60 В, максимальный ток – 10 А. Концентрация получаемой гликолевой кислоты в рассольном тракте оценивалась по увеличению проводимости раствора. Проводимость на выходе тракта концентрирования контролировали с использованием проточной ячейки кондуктометра Анион 7020.

На основании проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы:

1. Принципиально возможно получение кислоты с концентрацией 33–35 %, масс. Однако при этом выход по току равняется 35–40 %.
2. С увеличением концентрации кислоты с катодной стороны биполярной мембраны и уменьшения – с анодной происходит усиление диффузии к границе биполярного контакта, при этом диссоциация воды на границе раздела снижается и протоноселективность мембраны

падает, что ограничивает возможность получения более концентрированной кислоты.

3. С увеличением концентрации кислоты возрастает перенос НГл в молекулярной форме ( $pK_a(\text{НГл}) = 3.83$ ) в камеры с обессолом.

4. Эксперименты проведенные с различными гетерогенными мембранами показали, что наибольшей концентрации НГл можно достичь при использовании МА (АО «Мега», Чехия).

### **Конструкционная керамика на основе системы $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с пониженной температурой спекания**

***Д.А. Бурдыкин, И.М. Артемкина, Н.А. Макаров***

***Научный руководитель – д.т.н, проф., Н.А. Макаров***

*ФГБОУ ВПО “Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева”*

*125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, dburdykin@mail.ru*

Концепции преобразования российской промышленности предполагают создание технологий принципиально новых материалов, обеспечивающих развитие различных секторов экономики. Последнее в полной мере относится к керамике, металлам, полимерам, стеклу, а также затрагивает композиционные материалы, создание которых принципиально возможно на их основе.

Рассматривая область керамического материаловедения, следует отметить, что керамика характеризуется совокупностью уникальных физико-технических свойств, которыми не обладает практически ни один класс материалов. По мнению ряда специалистов [1], конструкционная керамика, а в особенности материалы системы  $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , вытесняют ряд металлов и сплавов аналогичного назначения. Учитывая все возрастающую роль керамических композиционных материалов, следует отметить, что керамика занимает все большее количество секторов современной экономики и через несколько десятков лет ее вклад в производство конструкционных материалов сравняется со вкладом металлов, а, возможно, и превысит его.

Несмотря на широкую гамму керамических материалов различного назначения, разработанных на основе системы  $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , высокая энерго- и ресурсоемкость их изготовления, а также растущие требования научно-технического прогресса заставляют осуществлять поиск путей создания новых видов материалов, обладающих высоким уровнем физико-механических характеристик, но гораздо более низкой температурой спекания. Подобное возможно только

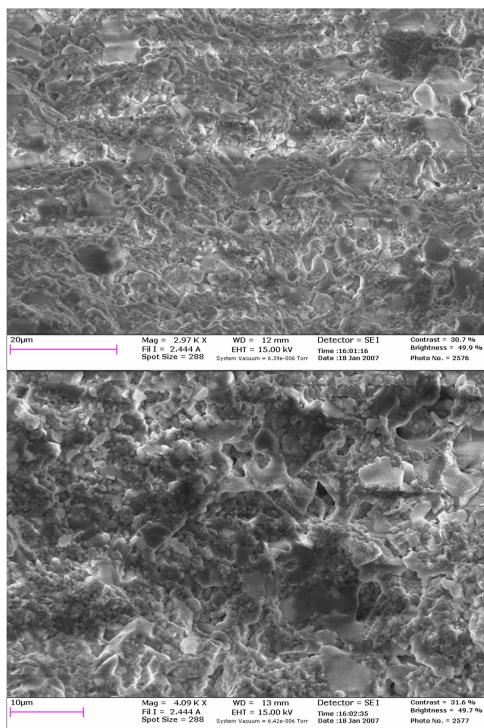


Рисунок. Фотографии микроструктуры образцов на основе  $ZrO_2$ , с добавкой 3 % мас.  $CaO - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$  и 20 % мас.  $Al_2O_3$

материалов, обладающих высоким уровнем физико-механических свойств и температурой спекания 1500 – 1550 °С.

Одной из важнейших проблем в технологии циркониевой керамики является то, что диоксид циркония при температурах 1100-1200 °С подвержен интенсивной рекристаллизации, приводящей к падению механической прочности. Эффективный способ ее предотвращения – воздействие на зерна диоксида циркония внешней сжимающей нагрузкой за счет введения в состав материала второй фазы, роль которой отводится оксиду алюминия. Температура спекания таких материалов находится в пределах 1600-1650 °С. Для управления структурой и свойствами керамики использовали модификатор  $CaO - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$ .

посредством направленного управления формированием структуры оксидной керамики, основываясь на существующих взаимосвязях в цепочке состав – структура – свойство – технология.

Цель данной работы состоит в выявлении особенностей создания материалов на основе системы  $ZrO_2 - Al_2O_3$ , модифицированных добавками эвтектических составов, что позволит создать энерго- и ресурсоэффективные технологии керамических

Независимо от количества вводимой модифицирующей добавки при содержании 10 мас. %  $Al_2O_3$  на кривых наблюдается максимум, приходящийся на температуру 1500 °С. Большей прочностью обладают материалы, содержащие 3 % мас. эвтектической добавки.

Аналогичны тенденции изменения прочностных свойств керамики, содержащей 20 % мас.  $Al_2O_3$  – Г. Наибольшей механической прочностью –  $800 \pm 30$  МПа – обладает материал, содержащий 3 % мас. добавки эвтектического состава и обожженный при температуре 1500 °С.

Характеристика микроструктуры керамики представлена на рисунке.

Рассмотренные подходы к созданию энерго- и ресурсоэффективных технологий служат надежной основой интенсификации технологических процессов снижения себестоимости, а также повышения качества продукции.

### Список литературы

1. Abraham T. // Am. Cer. Soc. Bull. 2004. V. 83. N. 8. P. 23.

### Выбор способа гранулирования сорбента из отходов производства

***Н.В. Вахрамеева, С.Ю. Олчоновна, Ю.С. Якушева***

*Научный руководитель – к.т.н., доцент, О.К. Семкина*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, nataliya@tpu.ru*

Снижение уровня загрязнения окружающей среды продуктами жизнедеятельности и промышленными отходами – одна из важнейших задач охраны окружающей среды, требующая в современных условиях скорейшего решения.

Вовлечение в производство вторичного сырья, а именно отходов производства, образующихся при аэрации артезианской воды, является актуальным. В качестве отходов использовали осадок, который представляет собой тонкодисперсный порошок красно-коричневого цвета. Исследованиями было установлено, что осадок представлен аморфной формой оксигидрата железа  $Fe(OH) \cdot nH_2O$  (ОГЖ), который можно использовать в качестве сорбента для регенерации сточных вод и отработанных минеральных масел. Не смотря на то, что осадок обладает высокой сорбционной емкостью и удельной поверхностью, использование его в порошкообразном виде достаточно проблематично: происходит пыление при засыпке в сорбционную колонку, вымывание тонкодисперсных частиц, уплотнение осадка и пр. Для предотвращения пыления и удобства работы желательнее,

чтобы сорбент находился в виде гранул размером порядка 2–5 мм (таблетки, черенки, сфера).

Целью данной работы является исследование возможности получения сорбента в виде гранул из осадков, образующихся на скорых фильтрах станции обезжелезивания Томского водозабора, и определение физико-механических свойств полученных гранул. Гранулирование сорбента осуществлялось несколькими методами: окатыванием на тарели, гранулированием в жидкой среде (метод ГЖС), экструзией и таблетированием.

Для создания сорбента в виде сферических гранул был выбран способ окатывания на тарельчатом грануляторе диаметром 50 см. Отработан оптимальный режим гранулирования: угол наклона тарели – 60°; скорость вращения тарели – 30 об/мин; время гранулирования – 30 минут. В качестве связующей жидкости использовали 1 % поливиниловый спирт (ПВС), 1 % метилцеллюлозу (МЦ-100), 1 % карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) и жидкое натриевое стекло. Подобран оптимальный расход связующей жидкости.

Второй способ получения сферических гранул сорбента – гранулирование в жидкой среде. Сущность метода ГЖС заключается в том, что твердые частицы осадка помещаются в дисперсионную среду, и затем добавляется связующая жидкость. На трехфазную систему накладываются гидродинамические воздействия, и через 10–15 секунд образуются гранулы, которые отделяются от дисперсионной среды и сушатся.

Для выбора дисперсионной среды при гранулировании методом ГЖС необходимо было определить полярность поверхности осадка. Поэтому первым этапом исследований являлось изучение поверхностных свойств частиц, которые оценивали по удельным седиментационным объемам порошкообразного осадка в жидкостях различной полярности. Определение коэффициента смачивания  $K$  порошка, показало, что поверхность осадка обладает полярными свойствами, поэтому процесс гранулирования необходимо проводить в аполлярной жидкости, в качестве которой был выбран *n*-нонан.

В качестве связующей жидкости использовались 1 % ПВС и жидкое стекло, разбавленное водой в соотношении 1 : 1. Подобран оптимальный режим гранулирования в жидкой среде: скорость вращения мешалки – 350 об/мин, время гранулирования, соотношение дисперсионная среда : осадок : связующая жидкость.

Третий способ получения сорбента в гранулированном виде – метод экструзионного формования. В качестве связующей жидкости использовали полиакриламид (ПАА), карбоксиметилцеллюлозу

(КМЦ), МЦ и ПВС. Содержание связующей жидкости в грануле варьировалось от 0,25 до 3 % (мас.). Для получения пластичной формирующейся массы было выбрано оптимальное соотношение твердой фазы и связующей жидкости, Т: СЖ = 1 : 0,25–1.

Пастообразная масса формовалась через фильеру с диаметром отверстий 3 мм. Образующиеся при этом длинные цилиндрические черенки разрезались вручную на гранулы размером 5–7 мм и высушивались.

Получение сорбента в таблетированном виде проводилось на ручном гидравлическом прессе ПГПР со связующей жидкостью 1 % ПАА и ПВС. Подобраны оптимальные условия таблетирования: усилие прессования, массовое соотношение осадок : связующее.

Исследованы физико-химические и физико-механические свойства исходного осадка и полученных из него гранул сорбента: смачиваемость, фракционный состав, прочность на раздавливание в статических условиях, объем пор и сорбционная емкость.

---

#### **Получение композиционных магнезиальных вяжущих веществ на основе природного и техногенного сырья**

***И.В. Головнина, Е.В. Тимофеева***

*Научный руководитель к.т.н., доцент С.В. Эрдман  
Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, beutii@mail.ru*

В настоящее время увеличивается объем современного строительства и стало более широко использоваться попутно добываемое сырье и отходы промышленности. Это обеспечивает экономию природных ресурсов, снижение энергозатрат на производство сырья и материалов на их основе. Техногенные и природные некондиционные магнийсодержащие отходы в больших количествах накапливаются на горно-обогатительных комбинатах, предприятиях огнеупорного, металлургического производства, получения солей магния. Вследствие этого высокомагнезиальное и магнезиальносиликатное сырье исчисляется сотнями тысяч тонн, и количество его продолжает увеличиваться, что ведет к загрязнению окружающей среды и осложнению экологической обстановки в целом.

Разработка составов и технологии композиционных магнезиальных вяжущих на основе силикатов магния способствует решению проблемы получения качественных вяжущих и расширению

номенклатуры строительных материалов, и вместе с этим улучшению экологической обстановки в регионах Российской Федерации.

В работе исследована возможность использования природного сырья в производстве магнезиальных материалов для получения декоративно - отделочной плитки.

В качестве объекта исследования были выбраны серпентинитовые отходы обогащения Тейского железорудного месторождения – серпентинит.

Серпентинит – метаморфическая порода белого, желтоватого, зеленого или темно-буро-зеленого цвета, характеризующаяся слоистой структурой с открытым двухслойным пакетом слоев. Кристаллы серпентинита имеют волокнистую и игольчатую форму [1].

Серпентинит предварительно измельчался, затем смешивался с порошком магнезиальным каустическим в соотношениях от 50 до 70 %. Образцы для испытаний изготавливались в форме кубиков размером 20 x 20 x 20 мм.

Гидравлическая активность серпентинита была определена по ГОСТ 25094-82 (количество поглощаемого реагента, мг/г исследуемой породы) и по методу М.И. Стрелкова [2]. Результаты приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Гидравлическая активность серпентинита

Порода	Гидравлическая активность, мг/г добавки					
	По ГОСТ 25094-82		По поглощению из раствора		По методу М.И. Стрелкова	
Серпентинит	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>
		90	89	93	93	350

По гидравлической активности серпентинит можно отнести к активным.

Состав и свойства смешанных магнезиальных вяжущих материалов (табл. 2) свидетельствуют о том, что они характеризуются высокой механической прочностью, стандартными сроками схватывания. Материал обладает высокой водостойкостью.

**Таблица 2.** Физико-механические свойства смешанных магниезиальных вяжущих материалов на основе магниезиального каустического порошка (ПМК-75)

Вяжущее	Соотношение компонентов	Пластичное тесто			Образцы-изделия	
		Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин		Предел прочности при сжатии, МПа	Коэффициент водостойкости
			начало	конец		
Серпентини т- ПМК-75- MgCl <sub>2</sub>	50:50	60	95	210	4,1	1,0
	60:40	58	170	240	4,0	1,1
	70:30	56	175	260	3,5	1,0
Серпентини т- ПМК-75- MgSO <sub>4</sub>	50:50	60	170	250	3,1	1,0
	60:40	58	195	250	3,8	1,1
	70:30	56	185	250	3,3	0,9

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о целесообразности использования серпентинита в производстве смешанных магниезиальных вяжущих материалов.

### Литература

1. Брэгг У.Л. Кристаллическая структура минералов. – М.: Мир, 1967. – 390 с.
2. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая Школа, 1973.

### Новые комплексы никеля Ni (II) с дииминовыми лигандами: синтез и перспективы применения в катализе

***Н.С. Гуринович, С.К. Петровский***

*Научный руководитель – д.х.н., проф. В.В. Сараев  
Иркутский государственный университет, химический факультет,  
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, Tasha\_gur@mail.ru*

Одной из основных тенденций развития химии в настоящее время является создание высокоэффективных гомогенных катализаторов на основе переходных металлов первого переходного ряда с редокс-активными лигандами, которые по принципам функционирования становятся похожими на ферменты – идеальные катализаторы, созданные природой [1]. Дииминовые лиганды являются яркими представителями класса редокс-активных лигандов [2] и приобрели огромное значение для катализа после открытия М. Брукхартом катализаторов полимеризации этилена на основе галогенидных комплексов Ni и Pd с этими лигандами [3].

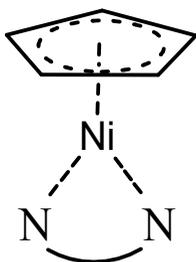


Рисунок 1. Строение комплекса Ni(bipy)Cp

Соединения Ni (I) во многих случаях являются ближайшими прекурсорами катализаторов превращения олефинов [4]. Таким образом, их синтез и изучение представляют большой интерес. В данной работе будет описан синтез двух новых комплексов Ni (I) с дииминовыми лигандами состава NiCpL (Cp =  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, L = дииминовый лиганд). Их изучение является логичным продолжением изучения комплекса NiCp (bipy) [5], активного в процессах олигомеризации этилена. При этом было установлено, что последний комплекс имеет строение, изображенное на рисунке 1, где плоскость дииминового лиганда перпендикулярна плоскости циклопентадиенового кольца.

В качестве дииминовых лигандов нами были использованы бис(2,6-диизопропилфенил)диазабутадиеи (L<sub>1</sub>) и фенантролин (L<sub>2</sub>).

При добавлении L<sub>1</sub> к раствору Ni(Cp)<sub>2</sub> в циклогексане или толуоле после кипячения в течение одного часа в атмосфере аргона происходит смена окраски раствора с зелёной на коричневую, затем ещё через 15 минут – на красную, а через некоторое время – на фиолетовую. При этом наблюдается рост интенсивности сигнала ЭПР ( $g_x = 2,022$ ,  $g_y = 2,1317$ ,  $g_z = 2,1974$ ), соответствующего комплексу Ni(Cp)(L<sub>1</sub>), причем данный сигнал достигает максимума интенсивности через пять часов и далее не изменяется, то есть никель восстанавливается до степени окисления I и далее не превращается в Ni(0).

Реакция с фенантролином протекает аналогичным образом, но смена окраски и, соответственно, нарастание интенсивности спектров ЭПР ( $g_x = 2,085$ ,  $g_y = 2,1285$ ,  $g_z = 2,2378$ ), соответствующих комплексу Ni(Cp)(phen), происходит значительно быстрее. Начало смены окраски наблюдается сразу после смешивания Ni(Cp)<sub>2</sub> с фенантролином в толуоле или циклогексане, ещё до начала нагревания. Сигнал ЭПР от полученного комплекса также стабилен во времени.

Было показано, что полученные комплексы стабильны в атмосфере CO и этилена. Однако оба комплекса подвергаются медленному

замещению при действии на них фосфиновых оснований –  $P(OEt)_3$ , DPPE. Причем установлено, что комплекс  $Ni(Cp)(L_1)$  гораздо более стоек к лигандному замещению, в то время как фенантролиновый комплекс гораздо легче вступает в реакции лигандного замещения.

Зарегистрированные трехосно анизотропные сигналы ЭПР качественно повторяют ранее полученные спектры  $NiCp(bipy)$ , на основании чего можно сделать вывод, что парамагнитный центр в них имеет сходное окружение, т.е. комплексы имеют строение, которое описывается рисунком 1.

Итогом работы стала разработка методики синтеза описанных комплексов.

Полученные в этой работе комплексы  $Ni$ , помимо того, что они являются новыми координационными соединениями, являются интересным объектом для дальнейшего изучения их каталитической активности. Причем, согласно установленной в работах М.Брукхарта закономерности, стоит ожидать, что при увеличении стерической объемности дииминового лиганда, каталитические системы с ним будут приводить к более высокой степени олигомеризации этилена (вплоть до полимерных продуктов). Таким образом, новые комплексы могут занять свои собственные ниши в разработке современных высокоэффективных каталитических процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (Соглашение № 14.В37.21.0802 от 31.08.2012).

### Список литературы:

1. Vijayendran K.K. Praneeth et all // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 10228 – 10234;
2. Yanyan Liu et all // *Organometallics* 2008, 27, 5830–5835;
3. Johnson L.K. et all // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 23. P. 6414-6415.
4. Saraev V.V. et all // *J. of Mol. Catal. A: Chem.* 2010. V. 315. № 2. P. 231-238.
5. Сараев В.В. и др.// *Координационная химия*, 2006, том 32, № 6, с. 413-418.

## **Извлечение палладия (II) модифицированным углеродминеральным сорбентом**

***Т.А. Диденко, М.С. Вакунова***

*Научные руководители – д.т.н. Л.Н. Адеева, д.т.н. В.Ф. Борбат  
Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского  
kovalenko\_85@list.ru*

В последнее время особое внимание уделяется проблеме переработки различных техногенных отходов, в том числе и технологических растворов, содержащих, кроме платиновых металлов, сопутствующие им цветные металлы. С точки зрения экономичности и экологической безопасности эффективным методом извлечения платиновых металлов из растворов является сорбция, позволяющая не только извлекать металл, но и концентрировать его на небольшой массе сорбента. Бурно развивающимся направлением является использование поверхностно-модифицированных материалов для сорбции платиновых металлов.

Для изучения нами взят углеродминеральный сорбент [1, 2] с нанесенным полианилином в форме эмеральдин-основания. Модифицирование углеродминерального сорбента проводили окислительной полимеризацией анилина в кислой среде [3]. Ранее показано, что полученный таким образом сорбент обладает высокой емкостью и селективностью по платине (IV) при извлечении ее из солянокислых растворов [4].

Целью данной работы является изучение сорбции палладия (II) из сульфатно-хлоридных растворов модифицированным полианилином углеродминеральным сорбентом. Сорбционные эксперименты проводили в статических условиях на модельных растворах при температуре 293 К, навеска сорбента составляла  $0,0500 \pm 0,001$  г,  $\tau : \text{ж} = 1 : 200$ . Содержание палладия в исходном и равновесном растворе определяли фотометрически по методике с нитрозо-R-солью [5].

Первоначально была изучена зависимость величины сорбции палладия (II) от его равновесной концентрации в растворе. Исходная концентрация палладия составляла от 0,1 до 2,5 г/л, продолжительность контакта фаз 24 часа. Полученные экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнением Лэнгмюровского типа, рассчитанная емкость сорбента по палладию (II) составила 74 мг/г.

Изучение зависимости сорбции палладия (II) от продолжительности контакта показало, что равновесие достигается через 8 часов, время полусорбции составило 2 часа. При повышении

температуры скорость достижения равновесия увеличивается, время полусорбции при 333 К составляет менее 30 минут.

Проведены эксперименты по установлению влияния ионов меди (II) на сорбцию палладия (II). Были приготовлены серия модельных растворов, содержащих ионы меди и палладия. Концентрация палладия составляла 1 г/л, концентрация меди изменялась от 10 до 50 г/л. Полученные результаты показали, что присутствие ионов меди (II) не уменьшает величину сорбции палладия (II).

Модифицированный углеродминеральный сорбент был испытан при извлечении палладия (II) из отработанного гомогенного медно-палладиевого катализатора, представляющего собой сульфатно-хлоридный раствор. Нами были определены концентрации палладия (II) и меди (II), которые составили  $0,90 \pm 0,1$  г/л,  $43 \pm 2$  г/л, соответственно. Продолжительность контакта фаз составляла 24 часа. Степень извлечения палладия (II) за одну стадию составила  $95,3 \pm 0,3$  %.

Таким образом, модифицированный полианилином в форме эмеральдин-основания углеродминеральный сорбент способен селективно извлекать палладий (II) из растворов, что определяет его перспективность при переработке технологических растворов сложного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы. Соглашение № 14.В37.21.1537.

### Список литературы

1. Пат. № 2414430 РФ, 2011. Способ комплексной очистки сточных вод углеродминеральным сорбентом из сапропеля / Л.Н. Адеева, Т.А. Коваленко. Заявка № 2009144870/05. Опубликовано: 20.03.2011. Бюл. 8.
2. Адеева Л.Н., Коваленко Т.А. // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85. № 4. С. 535– 541.
3. Заявка № 2012115046 на патент РФ. Способ получения модифицированного сорбента платиновых металлов / Адеева Л.Н., Фисюк А.С., Коваленко Т.А., Костюченко А.С. Дата подачи заявки: 16.04.2012.
4. Коваленко Т.А., Адеева Л.Н. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33. № 1. С. 104 – 108.
5. ГОСТ 19863.11 – 91. Сплавы титановые. Метод определения палладия. М., 1991. 6 с.

**Исследование кинетических закономерностей процесса электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлорида аммония**

**А.С. Долинина, М.А. Балмашинов, Н.В. Усольцева**

*Научный руководитель – д.т.н, профессор, В.В. Коробочкин*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: asa87@sibmail.com*

Исследования кинетики процесса получения фазовых оксидов кадмия и меди электролизом на переменном токе проводилось по описанной ранее методике, в растворах хлоридов аммония и с кадмиевым и медным электродом одновременно и при различной концентрации электролитов от 3 до 25 %, плотностях тока 1–3 А/см<sup>2</sup> и при температуре 100 °С [1].

Эксперименты показали, что скорость окисления кадмия в растворах хлоридов аммония возрастает с уменьшением концентрации электролита до 3 % мас. включительно и уменьшается с увеличением концентрации до 25 % мас. Такая же зависимость наблюдается и у меди при аналогичных условиях электрохимического синтеза.

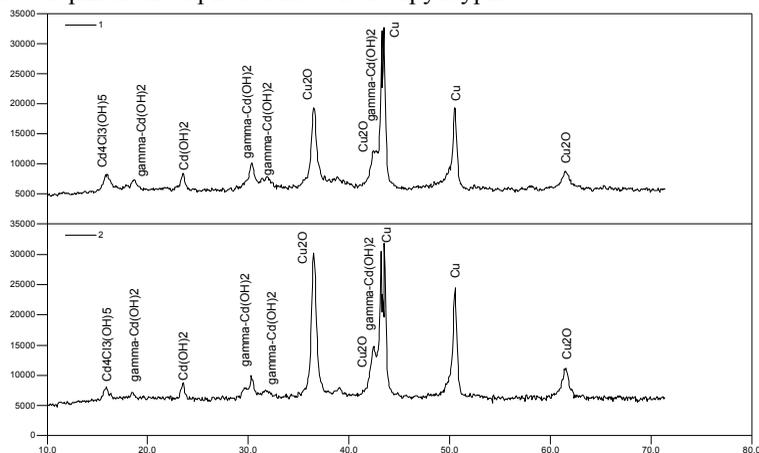
Исходя из проведенных данных, можно сделать вывод о том, что влияние температуры на скорость процесса менее значимо, чем концентрации электролита: скорость процесса возрастает линейно с увеличением температуры независимо от величины плотности тока, и достигает своего максимума при температуре равной 100 °С, при концентрации 3 % мас. Принимая во внимание это обстоятельство, дальнейшие эксперименты по выявлению зависимости скорости процесса от плотности переменного тока проводились при данной температуре.

Исследования показали, что скорость окисления кадмия под действием электролиза на переменном токе возрастает в интервале плотности тока 1–3 А/см<sup>2</sup> в 3–4 раза при всех значениях концентраций NH<sub>4</sub>Cl в растворе, а для меди в 6–8 раз при тех же условиях. Наибольшая интенсификация процесса достигается при концентрации 3 % мас.

Для определения фазового состава проведены рентгенофазовые исследования продукта высушенного при температуре 105-110 °С.

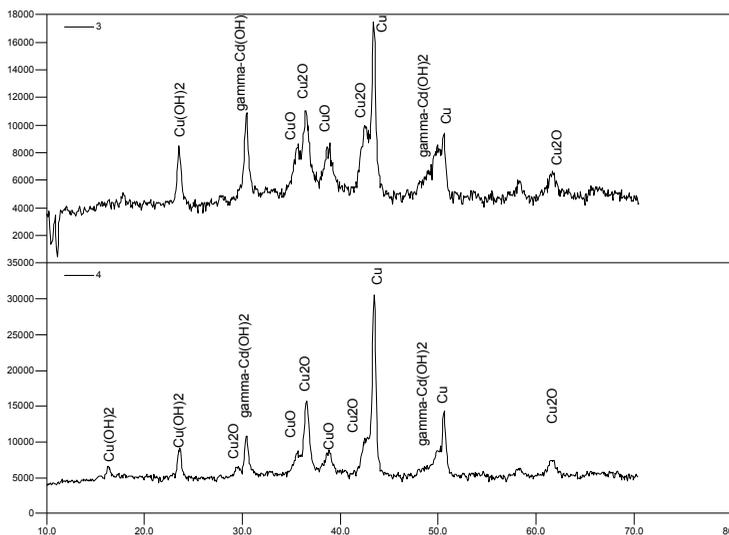
РФА показал, что образцы, полученные в растворах NH<sub>4</sub>Cl с концентрацией 3 % мас., преимущественно содержат  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub> и Cu<sub>2</sub>O (рис. 1), в то время как при использовании растворов хлорида аммония с концентрацией 25 % мас. в состав продуктов входит  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O, а также CuO и Cu(OH)<sub>2</sub> (рис. 2). Диффрактограммы

образцов имеют характерный фон, который указывает на несовершенство кристаллической структуры.



20

Рис. 1. Дифрактограммы образцов 1 (концентрация р-ра 3 %, плотность тока 1 А/см<sup>2</sup>) и 2 (концентрация р-ра 3 %, плотность тока 3 А/см<sup>2</sup>).



20

Рис. 2. Дифрактограммы образцов 3 (концентрация р-ра 25 %, плотность тока 1 А/см<sup>2</sup>) и 4 (концентрация р-ра 25 %, плотность тока 3 А/см<sup>2</sup>).

### Список литературы

1. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Определение количества окисленных титана, кадмия и меди при электролизе на переменном токе./ Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2005. – № 6. – Т. 71. – С. 20–23.

### Влияние технологических параметров получения пеноматериала на его плотность и водопоглощение

*М.А. Душкина*

*Научный руководитель — д.т.н, профессор, О.В. Казьмина  
Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: dushkina89@mail.ru*

В настоящее время актуальными являются вопросы безотходной переработки минеральных ресурсов. В частности существует проблема утилизации тонкодисперсных отходов строительных песков.

На основании ранее проведенных исследований установлена принципиальная возможность синтеза силикатных пеноматериалов из спеков, получаемых на основе шламовых отходов строительных песков. В зависимости от области применения любой материал должен обладать определенными значениями основных физико-механических характеристик, зависящих не только от природы сырья и исходного состава шихты, но и от технологических параметров получения промежуточного и конечного продукта.

Цель работы – оценить влияние основных технологических параметров получения пеноматериала на его свойства. Объектом исследования рассмотрены пеноматериалы, полученные по ранее разработанной низкотемпературной технологии [1]. В качестве технологических параметров, влияющих на свойства готового пеноматериала, выбраны: температура получения спеков, температура вспенивания пенообразующей смеси, количество газообразователя.

Для оценки влияния температуры получения спеков из предварительно подготовленной сырьевой содо-песчанной смеси формовали гранулы и подвергали их термической обработке, заключающейся в постепенном прогреве гранул до температуры изотермической выдержки. Последняя выбиралась на основе анализа состава сырьевой смеси и варьировалась в температурном интервале 800 – 900 °С, время выдержки гранул при максимальной температуре для всех экспериментов оставалось постоянным (60 мин.). Синтезированные спеки измельчались до удельной поверхности 5000 см<sup>2</sup>/гр. и смешивались с газообразователем для получения пенообразующих смесей, которые вспенивались при температуре

950 °С. Полученный пеноматериал испытывался с целью определения основных физико-механических характеристик с применением стандартных методик [2]. Анализ экспериментальных данных показал, что повышение температуры синтеза спеков от 800 до 900 °С позволяет понизить среднюю плотность гранул с 1340 до 780 кг/м<sup>3</sup>, насыпную с 640 до 330 кг/м<sup>3</sup> и водопоглощение с 1,3 до 0,1 % мас.

Влияние температуры вспенивания исследовали в интервале 900-975 °С на гранулированном материале, полученном из спека сырьевой смеси при 900 °С. Гранулы помещались в разогретую печь и выдерживались при температуре изотермической выдержки 20 мин. Согласно полученным экспериментальным данным установлено, что с повышением температуры вспенивания с 900 до 950 °С плотность гранул снижается с 1050 до 770 кг/м<sup>3</sup>, водопоглощение с 1,2 до 0,1 мас. %. При повышении температуры вспенивания до 975 °С наблюдается резкое повышение водопоглощения, что, очевидно, связано с увеличением доли сообщающихся пор в материале.

Варьирование количества газообразователя от 0,2 до 0,5% мас.% проводили в пенообразующих смесях, приготовленных из спеков, полученных при температуре 900 °С. Физико-механические свойства данных образцов показали, что увеличение количества газообразователя понижает насыпную плотность гранулированного пеноматериала с 520 до 330 кг/м<sup>3</sup>, при этом водопоглощение практически не изменяется и находится на уровне 0,35 % мас., за исключением образцов с максимальным содержанием газообразователя, которые практически не поглощают воду (водопоглощение на уровне 0,1 % мас.).

Таким образом, установлены следующие закономерности: повышение температур термообработки как на стадии получения спека, так и на стадии вспенивания, приводит к понижению плотности пеноматериала и к снижению его водопоглощения, однако при превышении температурной границы вспенивания (950 °С) наблюдается ухудшение структуры материала и повышение влагопоглощения; для получения относительно легкого пеноматериала с насыпной плотностью не более 330 кг/м<sup>3</sup> количество газообразователя должно находиться на уровне 0,5 мас. %.

Исследования проведены в рамках совместного российско-немецкого проекта № 01DJ12087 Министерства образования и науки Германии BMBF.

### Список литературы

1. Казьмина О.В., Верещагин В.И., Семухин Б.С., Абияка А.Н. Низкотемпературный синтез стеклогранулята из шихт на основе

кремнеземсодержащих компонентов для получения пеноматериалов // Стекло и керамика. – 2009. - № 5. – С. 26 – 29.

- ГОСТ 9758-86. Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний.

## **Новый катализатор дегидрирования циклогексанола в производстве капролактама**

*Д.Ш. Джумамухамедов*

*Научный руководитель – д.т.н., проф. В.И. Ванчурин*

*Российский химико-технологический университет*

*им. Д.И. Менделеева*

*125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9, daniyar-go5-@mail.ru*

Дегидрирование циклогексанола в циклогексанон является важной стадией в производстве капролактама. Процесс осуществляют на низкотемпературном катализаторе, содержащем в качестве активного компонента медь на оксидном носителе. В качестве носителя применяют в основном хорошо окристаллизованные вещества, такие как  $\alpha$ -оксид алюминия, аэросил, оксид магния, цинка или их смеси.

Используемые носители имеют высокоразвитую геометрическую поверхность, при этом она в значительной степени дегидроксилирована. Это приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия на границе раздела частиц носителя. Слабое взаимодействие атомов меди с носителем может быть причиной их миграции по поверхности, агрегирования и образования устойчивых, но менее реакционно способных кластеров. В таких условиях трудно получить прочно закрепленное медное покрытие с наночастицами меди малых размером, вносящих основной вклад в целенаправленную переработку циклогексанола в циклогексанон.

Для медьсодержащего катализатора фирмы BASF, который в настоящее время считается лучшим для процесса дегидрирования, основной размер частиц меди группируется около 10 нм. Активность этого катализатора в реакции дегидрирования циклогексанола при рабочих температурах около 250 °С не более 50-53 % и сильно снижается (до 30 %) после перегрева при 350 °С. Лучший из отечественных катализаторов К-СО более активен, чем катализатор BASF, относительное снижение активности у него после термоиспытания не превышает 25 %. Однако, низкая селективность катализатора (97-98 %) ограничивает его применение в процессах дегидрирования вследствие значительных затрат на разделение побочных продуктов.

Нами разработана технология катализатора дегидрирования циклогексанола, позволяющая получить медное покрытие с высокой адгезионной прочностью с носителем при значительно более мелких частицах активного компонента по сравнению с аналогами. Приготовление катализатора дегидрирования проводили путём нанесения меди из водного раствора её аммиачно-карбонатного комплекса на отечественный носитель – белую сажу с удельной поверхностью более 30 м<sup>2</sup>/г. Полученную катализаторную массу после фильтрации высушивали, термообработку готовых гранул катализатора вели при температурах до 350 °С. Измерение активности и селективности образцов катализаторов проводили в ЦХЛ ОАО «ГродноАзот» на лабораторной установке проточного типа при 250 °С, атмосферном давлении, объёмной скорости подачи сырья 1,0 ч<sup>-1</sup> (средние результаты за 64 ч работы). Состав продуктов реакции определяли хроматографическим методом. О термостабильности катализаторов судили по степени снижения активности и после обработки при 350 °С. Результаты испытаний промышленных катализаторов и синтезированного образца приведены в таблице.

**Таблица.** Свойства катализаторов дегидрирования циклогексанола в циклогексанон

Катализатор	Свойства катализатора				
	Содержание CuO, мас. %	Уд. поверхность, м <sup>2</sup> /г	Размер частиц меди, нм	Активность, %	Селективность, %
BASF	20	127	10	52,6; 29,8*	99,7; 100*
K-CO	40	35	25	58,5; 43,8*	97,0; 98 0*
Новый	25	420	3	55,6; 48,1*	99,7; 100*

\* значения активности и селективности при 250 °С после перегрева катализатора при температуре 350 °С в течение 16 часов.

Новый катализатор превосходит по активности и термостабильности образец BASF, а по селективности – на 1,5 % катализатор K-CO. Это можно объяснить равномерным и однородным распределением наноразмерных частиц меди на поверхности носителя. По данным фирмы «Зюд-Хеми» увеличение селективности процесса дегидрирования на 1,0 % обеспечивает годовой экономический эффект в размере более 1,2 миллиона долларов США на один агрегат.

## **Гелеобразующий состав на основе силиката натрия для получения оптически прозрачного огнезащитного геля**

***А.В. Епифанцева***

*Научный руководитель — д.т.н., профессор О.В. Казьмина*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, epifantsevaav@mail.ru*

Гели представляют собой разжиженные пространственно структурированные системы, состоящие из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами твердой фазы [1].

В настоящее время одним из способов получения огнестойкого остекления является формирование между стеклянными панелями оптически прозрачного огнезащитного геля. Один из типов прозрачного геля основан на жидком стекле, то есть растворе силиката натрия с дополнительно введенными компонентами.

Возможны различные варианты формирования такого геля между прозрачными панелями. Один вариант получения промежуточного слоя состоит в распределении раствора силиката натрия на поверхности стеклянной панели и его высушивания при регулируемых условиях с получением тонкого слоя на стекле. Недостатком такого способа является неравномерность нанесения геля на поверхность стекла, а также образование пузырей воздуха при высушивании.

Второй метод получения огнезащитного остекления состоит в так называемом монолитном способе, при котором раствор заливается в пространство между двумя противоположными панелями с последующим отверждением и образованием оптически прозрачного геля. Сложность данного метода состоит в подборе оптимальной вязкости раствора, который с одной стороны должен свободно распределяться между панелями, т.е. иметь относительно низкую вязкость. С другой стороны раствор должен обладать достаточно высокой вязкостью, чтобы не вытекать в процессе отвердевания и всего срока эксплуатации данной конструкции.

Цель работы – разработка состава прозрачного огнестойкого геля на основе раствора силиката натрия с улучшенными свойствами, обладающего повышенным силикатным модулем.

В данной работе промежуточный слой основан на растворимом стекле, то есть растворе силиката натрия. Силикатные слои набухают по мере подвергания воздействию тепла с образованием пены, которая служит для того, чтобы помочь удерживать стеклянные панели, и действует в качестве барьера для излучаемого тепла.

Свойства растворов силиката натрия определяются главным образом силикатным модулем, значение которого может меняться в диапазоне от 2:1 до 4:2. Промышленный раствор силиката натрия, как правило, имеет силикатный модуль в среднем около 3 и ниже. В тоже время для получения огнезащитного геля с улучшенными свойствами в качестве основы необходимо иметь раствор силиката натрия с модулем больше 3. Поэтому была поставлена задача повысить модуль используемого для исследований промышленного стекла и увеличить тем самым вязкость гелеобразующего раствора. С этой целью в работе опробован вариант дополнительного введения в раствор силиката натрия золя диоксида кремния в виде Аэросила промышленной марки. Содержание в золе твердой фазы находится на уровне 30-50 мас. %. В качестве растворителя был опробован глицерин в количестве 5 %. Кроме того в состав раствора был добавлен сорбит в количестве 5 %, понижающий содержание в промежуточном слое воды и улучшающие огнестойкость.

Исследуемые составы готовились путем предварительного смешивания глицерина с аэросилом и сахаридом, в данном случае с сорбитом. Полученные золи добавлялись при перемешивании с постоянной скоростью к раствору силиката натрия при комнатной температуре, с последующим вакуумированием для удаления газовой фазы.

Приготовленные огнестойкие образцы были испытаны на огнестойкость согласно ГОСТ 30247.0-94 с помощью лабораторно-огневого стенда и классифицированы согласно Европейским стандартам [2]. В таблице 1 представлены экспериментальные результаты классификации полученных огнестойких образцов с промежуточным слоем на основе силиката натрия.

**Таблица 1.** Классификация полученного остекления

<b>№ состава</b>	<b>Класс</b>
1	EW 30
2	EW 60
2	EW 60

Таким образом, разработанный состав композиции на основе раствора силиката натрия повышенного модуля (4,5) способен выдерживать пламя и сохранять целостность от 30 до 60 минут. С ростом содержания в композиции высокомодульного раствора силиката натрия до 40 % огнестойкость увеличивается до 60 минут. При этом композиции, полученные на основе силиката натрия с добавлением золя диоксида кремния, характеризуется прозрачностью,

сохраняют способность к заливанью в течение достаточного времени и отвердевают при выдерживании с получением прозрачного промежуточного слоя, имеющего улучшенные свойства, что дает возможность использовать такие гели для создания огнестойких стеклянных конструкций.

### Список литературы

1. В.И. Корнеев, В.В. Данилов. Жидкое и растворимое стекло. - С: Стройиздат.-1996.- 216 с.
2. А. Игнатенко. Системный подход в безопасном остеклении // Стекло мира. проф. журн. – 2005.-№ 2. - М. 66-67.

### Керамика на основе карбида кремния для фильтрационных элементов

***С.В. Житнюк, Н.А. Макаров***

*Научный руководитель – д.т.н., проф., Н.А. Макаров  
ФГБОУ ВПО “Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева”*

*125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, feanor42@ya.ru*

Одним из наиболее широко используемых в технике бескислородных материалов является карбид кремния. Керамика на основе карбида кремния обладает превосходной механической прочностью при высоких температурах, износостойкостью, низким коэффициентом термического расширения, значительным сопротивлением окислению при температурах до 1500 °С, химической инертностью, биосовместимостью, коррозионной стойкостью, устойчивостью к радиационным воздействиям, высокой твердостью и теплопроводностью [1 – 3].

Но, к сожалению, синтез керамики на основе карбида кремния требует температур 2150 – 2200 °С. Предпринята попытка создать энергоэффективные технологии подобной керамики посредством введения в состав материалов добавок эвтектических составов, которые после жидкофазного уплотнения образуют в результате необратимой химической реакции между собой, с основной фазой и газовой средой новую высокоогнеупорную твердую фазу. В результате, жидкая фаза исчезает, а высокотемпературные свойства керамики в дальнейшем при эксплуатации не ухудшаются. В данной работе на основе результатов предварительных исследований в качестве таких добавок выбраны эвтектические точки систем CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> и MnO-TiO<sub>2</sub>. Использовали составы, содержащие 80 мас. %

SiC и 20 мас. % CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> или MnO-TiO<sub>2</sub> и 85 мас. % SiC и 15 мас. % CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> или MnO-TiO<sub>2</sub>.

Керамические материалы формовали методом горячего прессования. Подъем температуры осуществляли в среде аргона в течение 80 мин до 1850 °С, изотермическая выдержка составляла 50 мин. Во время выдержки к образцам прилагали давление 400 кН в течение 20 мин.

Определены свойства образцов, синтезированных в среде аргона при температуре 1850 °С. Основными исследуемыми параметрами были открытая пористость (Π<sub>о</sub>), средняя плотность (ρ<sub>ср</sub>), средний предел прочности при сжатии (σ<sub>сж</sub>), окисляемость и кислотостойкость (К). Результаты исследований приведены в табл. 1 и 2.

**Таблица 1.** Свойства образцов исследуемых составов

Составы образцов	Исследуемые параметры			
	ρ <sub>теор</sub> <sup>3</sup> г/см <sup>3</sup>	ρ <sub>ср</sub> , г/см <sup>3</sup>	Π <sub>о</sub> , %	σ <sub>сж</sub> , МПа
SiC + 15 мас. % MnO-TiO <sub>2</sub>	3,30	2,60	34	100
SiC + 20 мас. % MnO-TiO <sub>2</sub>	3,33	2,70	28	130
SiC + 15 мас. % CaO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	3,11	2,39	22	70
SiC + 20 мас. % CaO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	3,08	2,62	23	200

**Таблица 2.** Кислотостойкость и окисляемость образцов исследуемых составов

Составы образцов	К, %	Окисляемость, %, при температуре, °С:		
		900	1000	1100
		SiC + 15 мас. % MnO-TiO <sub>2</sub>	99,80	2,83
SiC + 20 мас. % MnO-TiO <sub>2</sub>	99,95	3,05	3,50	6,90
SiC + 15 мас. % CaO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	98,70	1,40	1,50	1,20
SiC + 20 мас. % CaO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	98,20	2,50	1,96	2,25

Увеличение массовой доли модифицикаторов приводит к улучшению спекания, а состав, содержащий 20 мас. % эвтектической добавки CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, следует признать наиболее перспективным для создания фильтрационных элементов и может быть применен при работе в условиях интенсивного воздействия агрессивных сред.

### Список литературы

1. Abraham T. // Am. Cer. Soc. Bull. 2004. V. 83. N. 8. P. 23.
2. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композиционные материалы. Механика и технология. Пер. с англ. М.: Техносфера, 2004. 408 с.
3. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.

## СВЧ-синтез и определение растворимости магнийсодержащего гидроксиапатита

*И.В. Жук, Л.А. Рассказова*

*Научный руководитель – к.х.н. Н.М. Коротченко*

*Томский государственный университет*

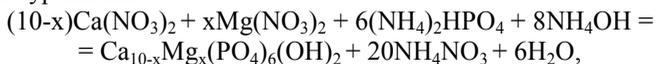
*634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, zhuk199321468@mail.ru*

В последние десятилетия в связи с увеличением заболеваний, связанных с дефектами костной и зубной тканей, возросла потребность в материале, который можно было бы использовать для имплантации в ткани человека. Таким материалом является гидроксиапатит –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , который как никакой другой материал, проявляет свойства уникальной биологической совместимости, а также активно стимулирует образование новой костной ткани [1].

В структуре гидроксиапатита костной ткани присутствуют различные ионы, в том числе  $\text{Mg}^{2+}$ , который замещает ион  $\text{Ca}^{2+}$  в структуре соединения. Известно, что ионы магния оказывают влияние на процессы минерализации, происходящие в организме, поэтому введение их в синтетический гидроксиапатит влияет на биосовместимость последнего при использовании в качестве материала для имплантации в ткани человека [2].

Сверхвысокочастотное излучение (СВЧ), как путь воздействия на физико-химические процессы в растворе, в последнее время получает весьма большое распространение. Было обнаружено, что микроволновое излучение способно в десятки и сотни раз ускорять химические реакции, а также вызывать быстрый объемный нагрев жидких и твердых образцов [3].

В данной работе был проведён жидкофазный синтез под воздействием СВЧ-излучения магнийсодержащего гидроксиапатита (МГА)  $\text{Ca}_{10-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  с различным содержанием магния согласно уравнению:



где  $0,1 \leq x \leq 1$ .

Во время синтеза исходные реагенты в стехиометрических соотношениях быстро смешивали и сразу подвергали действию микроволнового излучения с определённой мощностью в течение нескольких минут. Затем раствор отстаивали в течение 2 суток, отфильтровывали и сушили в печи при температуре 90 °С в течение 15 часов.

Химическим методом по данным трилонометрического определения ионов кальция в присутствии эриохрома черного Т в

качестве индикатора в насыщенных растворах определены значения произведений растворимости (ПР) полученных СВЧ-синтезом порошков МГА (табл.).

**Таблица.** Данные результатов определения растворимости (моль/л) и ПР МГА (20 °С;  $I = 0,1$ )

<b>X, мол. дол.</b>	<b>C, моль/л</b>	<b>ПР</b>	<b>pПР</b>
0,10	$(3,13 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$	$(4,3 \pm 2,2) \cdot 10^{-48}$	$47,36 \pm 0,20$
0,25	$(3,30 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(3,9 \pm 1,2) \cdot 10^{-48}$	$47,40 \pm 0,12$
0,50	$(3,28 \pm 0,22) \cdot 10^{-3}$	$(5,8 \pm 4,7) \cdot 10^{-48}$	$47,43 \pm 0,34$
1,00	$(5,32 \pm 0,41) \cdot 10^{-3}$	$(2,2 \pm 2,0) \cdot 10^{-44}$	$43,66 \pm 0,44$

Растворимость образцов магнийсодержащего гидроксиапатита, рассчитанная из нескольких параллельных измерений, остается практически постоянной при содержании ионов магния от 0,1 до 0,5 мол. дол. и заметно возрастает при  $x = 1,00$  мол. дол.  $Mg^{2+}$ . Однако, она значительно выше (на 13-17 порядков) растворимости немодифицированного гидроксиапатита [4].

### **Выводы**

1. Методом жидкофазного осаждения с использованием микроволнового излучения получены образцы МГА с различным замещением ионов  $Ca^{2+}$  ионами  $Mg^{2+}$ .

2. Определены растворимость в воде и значения ПР синтезированных образцов МГА при 20 °С.

### **Список литературы**

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 204 с.
2. Фадеева И.В., Шворнева Л.И., Баринов С.М., Орловский В.П. // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 9. С. 1102-1105.
3. Михеев А.Н., Панкрушина Н.А. // Наука в Сибири. 2010. № 21. С. 37-41.
4. Рассказова Л.А., Коротченко Н.М. / Материалы всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы», 21-23 ноября 2012. Кемерово. С. 95-98.

## **Исследование возможности получения удобрительной смеси на основе золы от сжигания древесины**

***А.Ю. Захарова***

*Научный руководитель — к.т.н., доцент, И.В. Фролова*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, anuyta1804@mail.ru*

В настоящее время в мире есть огромный запас древесных топлив. Древесина является источником энергии в процессе сжигания и благодаря расширению практики использования биомассы для производства энергии, растет и количество твердых отходов, таких как зола. В связи с увеличением расходов на утилизацию золы, получаемой от сжигания биомассы, встает вопрос о необходимости её регулируемого использования [1]. Объектом исследования в данной работе явилась зола от сжигания древесины.

Золу биомассы можно использовать как удобрение, с целью улучшения почвы или в качестве сырья для производства удобрений.

Древесная зола является хорошим калийным и фосфорным удобрением для кислых или нейтральных почв. Помимо калия и фосфора, которые находятся в золе в легкодоступной для растений форме, зола содержит кальций, магний, железо, серу и цинк, а также многие микроэлементы, необходимые овощам, многолетникам, а также плодовым и декоративным деревьям, и отсутствует азот и хлор.

Зола нейтрализует кислотность, поскольку содержит в значительных количествах известь. В зависимости от исходного материала (трава, деревья, торф) состав и количество питательных веществ в золе изменяется [2].

Золу нельзя смешивать с азотными удобрениями – аммиачной селитрой, сульфатом аммония, содержащими аммонийный азот, так как под воздействием поташа, содержащегося в золе, из этих удобрений выделяется аммоний, который переходит в газообразное состояние (аммиак) и теряется без пользы [1].

В данной работе объектом исследования является зола от сжигания древесины для производства удобрительного смеси крупномасштабных отходов промышленных производств. Удобрительный состав включает в себя золу ТЭЦ от сжигания древесной коры и древесных остатков и гидролизный лигнин (отходы гидролизных производств).

Смешение пастообразного гидролизного лигнина, являющегося кислым продуктом, в определенных соотношениях с золой, являющейся щелочным продуктом, дает возможность получения

удобрительного состава с широким диапазоном pH, приготовленного как для кислых, так и для нейтральных и щелочных почв.

Предлагаемый удобрительный состав представляет собой продукт взаимодействия гидролизного лигнина с щелочными компонентами древесной золы при соотношении 60-92 % гидролизного лигнина (на абс. сухое вещество) и 8-40 % древесной золы [3].

В таблице 1 представлен элементарный состав древесных остатков.

**Таблица 1.** Элементарный состав золы древесных остатков

Элементы		Содержание в %
Кремний	Кальций	Более 10
Железо	Алюминий	10
Марганец	Магний	5-10
Натрий	Калий	1-5
Фосфор		1
Цинк		0,1-1

Взаимодействие кислых компонентов гидролизного лигнина осуществляется с окислами перечисленных элементов.

В таблице 2 представлены значения pH удобрительного состава в зависимости от соотношения зола-гидролизный лигнин.

**Таблица 2.** Зависимость изменения pH от соотношения компонентов

№	Зола, %	Гидролизный лигнин, %	pH
1	5	95	3,3
2	7	93	4,9
3	13	87	7,2
4	18	82	7,4
5	24	76	7,9
6	40	60	9,0

Таким образом из таблицы 2 можно сделать вывод, что оптимальные соотношения зола-лигнин для щелочных почв является 7:93 (пример 2), для нейтральных почв 13-18:82-87 (примеры 3, 4), для кислых почв 24-40:60-76 (примеры 5, 6).

### Список литературы:

1. Норберт Вильдбахер. Утилизация золы котельных, работающих на древесном топливе. Минск – 2007. с 24.
2. Билинска Е.Я., Меллер Е., Станковски С. // Материалы III научно-практического семинара «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование». – М:Издательский дом МЭИ, 2010. с 76-79.
3. Патент РФ 2104259, опублик. 2002 г.

**Исследование влияния состава шихты на фазово-структурный состав нанослоистого дисульфида молибдена, полученного методом СВС**

**Ю.А. Иртегов, В.В. Ан**

*Научный руководитель: д.т.н., проф. В.В. Коробочкин*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: irtegovu@gmail.com*

Большинство из известных методов получения наноразмерных и наноструктурных частиц дихалькогенидов переходных металлов, такие как гидротермальный [1], сульфидирование исходных наночастиц металла или оксида металла [2], золь-гель [3] и т.д., обладают низкой производительностью и выходом продукта, зачастую требуют термической обработки для полной кристаллизации дихалькогенида. Не столь распространенный метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) также может быть применен для синтеза наноструктурных частиц дисульфида вольфрама и молибдена [4] и обладает рядом преимуществ. В ранних работах [5, 6], посвященных СВ-синтезу наноразмерного дисульфида молибдена, было исследовано влияние параметров синтеза и состава шихты на характеристики горения и содержание свободной серы в продукте, а влияние на фазовые свойства были изучены недостаточно.

Целью настоящей работы является исследование влияния содержания серы в шихте на фазовый состав нанослоистого дисульфида молибдена, полученного методом СВС.

В качестве реагентов использовался нанопорошок молибдена, полученный электрическим взрывом проволоки в аргоне, и элементарная сера. Размер частиц исходного металлического молибдена составлял порядка 100 нм. Пассивированный нанопорошок металла смешивался с элементарной серой марки «осч», предварительно просеянной через сито с размером ячеек в 45 мкм. Затем шихту прессовали в цилиндрические образцы диаметром 31 мм. Содержание серы в шихте составляло от 40 до 60 % мас. СВ-синтез всех образцов вели при давлении аргона 30 атм.

Фазовый состав продуктов исследовали с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000, скорость сканирования 1 град/мин с шагом  $0,02^\circ$  в интервале углов  $2\theta$  10-120 °. Данные РФА показали, что в результате взаимодействия нанопорошка молибдена с серой образуется смесь сульфидов, основной фазой в которой является  $\text{MoS}_2$  с гексагональной кристаллической решеткой, на что указывают характерные рефлексы плоскостей (002), (101), (103), (006), (110) и (008). Кроме того в

продукте присутствует фаза ромбоэдрического  $\text{MoS}_2$ , а в образцах с малым избытком серы – фаза  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ . Наличие фазы  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  в продукте может быть связано с повышенным уносом кипящей и газообразной серы из зоны реакции и нарушением стехиометрии в шихте. С увеличением избытка серы в шихте интенсивность и количество рефлексов фазы  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  снижается и в образце с максимальным содержанием серы данной фазы не наблюдается, что говорит о полноте превращения исходной смеси в дисульфид молибдена. На основании результатов рентгенофазового анализа был рассчитан размер ОКР и параметры кристаллической решетки образцов. Средний размер ОКР составляет от 78 до 94 нм, что коррелирует с размером частиц исходного порошка молибдена.

Полученный самораспространяющимся высокотемпературным синтезом дисульфид молибдена имеет выраженную слоистую структуру с преобладающей плоскостью кристаллизации – (002). Данные рентгенофазового анализа указывают на, что структура полученного дисульфида способна обеспечить его высокие трибологические характеристики.

### Список литературы:

1. S Wang., Li G., G. Du, Jiang X., Feng C., Guo Z., Kim S.-J. Hydrothermal synthesis of molybdenum disulfide for lithium ion battery applications // Chinese Journal of chemical engineering. 2010. № 18. pp. 910-913.
2. Sun S., Li Z., Chang X. Synthesis and structural characterization of tungsten disulfide nanomaterials // Materials Letters. 2011. № 65. pp. 3164–3166.
3. Li N., Chai Y., Dong B., Liu B., Guo H., Liu C. Preparation of porous  $\text{MoS}_2$  via a sol-gel route using  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$  as precursor // Materials Letters. 2012. № 88. pp. 112-115.
4. An V., Bozheyev F., Richecoeur F., Irtegov Y. Synthesis and characterization of nanolamellar tungsten and molybdenum disulfides // Materials Letters. 2011. № 65. pp. 2381–2383.
5. Иванов В.Г., Леонов С.Н., Гаврилюк О.В., Герасимова В.Н. СВС ультрадисперсного дисульфида молибдена // Физика горения и взрыва. 1994. т. 30. № 5. стр. 54-58.
6. Яворовский Н.А. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва // Известия вузов. Физика. 1996. № 4. стр. 114-136.

## **Формирование и устойчивость этtringита в сухих строительных смесях**

**В.В. Кайсаров, Е.М. Макаров, С.В. Самченко**

*Научный руководитель — д.т.н., проф. С.В. Самченко  
ФГБОУ ВПО «Московская государственная академия коммунального  
хозяйства и строительства» (МГАКХиС)  
109029 г. Москва, ул. Средняя Калитниковская, д. 30  
e-mail: samchenko@list.ru*

При реставрации памятников архитектуры применяемые материалы должны быть близки по своим свойствам к оригинальным первоначальным материалам. Для этих целей разрабатываются сухие строительные смеси на основе портландцемента, извести и гипса.

Затвердевшая реставрационная смесь постоянно претерпевает изменения под действием ряда факторов, таких как: влага, световое излучение, химически агрессивные реагенты и т.д., что вызывает изменения в структуре и составе материалов и приводит к их разрушению, изменению внешнего вида. Поэтому актуальным является изучение формирования и устойчивости гидратных фаз цементов под воздействием  $\text{CO}_2$  воздуха, а также гидрокарбонатного иона и карбонатного иона в поровом пространстве.

Известно, что углекислый газ, растворенный в воде, реагирует с гидратными фазами цемента, при этом наиболее подвержена карбонизации фаза  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [1-4].

Поскольку в сухих строительных смесях для реставрационных работ образуется этtringит или тригидросульфаталюминат кальция (ТГСАК) и моногидросульфаталюминат кальция (МГСАК), были проведены физико-химические исследования карбонатного воздействия на обе формы гидросульфаталюмината кальция.

ТГСАК и МСАК хранились на воздухе в течение 1 года. Изменения, происходящие с гидратами, исследовались с помощью физико-химических исследований.

Установлено, что кристаллы этtringита являются устойчивыми к воздействию как диоксида углерода воздуха, так и воды, содержащей гидрокарбонатные и карбонатные ионы. Такая устойчивость кристаллов вызвана тем, что «структурный» гидроксид кальция не доступен для молекул  $\text{CO}_2$ . Диоксид углерода адсорбируется на поверхности кристаллов только после того как, частично теряется структурная вода. Такие реакции протекают очень медленно, поэтому кристаллы ГСАК остаются устойчивыми длительное время.

Менее устойчивой к воздействию гидрокарбонатных и карбонатных ионов остается МГСАК. Последний разрушается с

образованием гидрокарбоната кальция, гиббсита и гидроалюмината кальция и двухводного сульфата кальция с последующей кристаллизацией этtringита, как более стабильной сульфатной фазы. Протекание подобных процессов недопустимо в сформированном каркасе цементного камня, из-за возникновения деформаций вызванных перекристаллизацией под воздействием гидрокарбонатных ионов метастабильного МГСАК в стабильную форму ТГСАК, что приводит к разрушению цементного камня.

Проведены исследования по кристаллизации ТГСАК из раствора содержащего гидрокарбонатный ион. Установлено, что кристаллизация тригидросульфалюмината кальция из насыщенного раствора в присутствии  $\text{HCO}_3^-$  затруднена, так как в результате полного гидролиза иона  $\text{Al}^{3+}$  с образованием геля гидроксида алюминия, а также связывания иона  $\text{Ca}^{2+}$  при избытке  $\text{CO}_2$  в жидкой фазе в карбонат кальция не обеспечивается достаточного насыщения жидкой фазы по ионам  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Присутствие гидрокарбонатного иона в жидкой фазе понижает pH среды с 12 до 10,9, а такое понижение водородного показателя исключает образование этtringита.

Таким образом, можно заключить, что исключение влияния гидрокарбонатного иона в момент взаимодействия сульфалюмината кальция с водой позволит получать тригидросульфалюминат кальция. В противном случае будет изменяться состав жидкой фазы, и образовываться карбоалюминаты кальция, которые тормозят последующее образование этtringита. После формирования кристаллов ТГСАК гидрокарбонатный ион и диоксид углерода не оказывают существенного влияния на стабильность ТГСАК. Моногидросульфалюминат кальция, напротив, очень подвержен их влиянию как через жидкую фазу, так и в непосредственном контакте с диоксидом углерода воздуха.

### Список литературы

1. Mehta P.K., Schiessl P., Raupach M. In: Proceed. 9th ICCS (1992), v 1, p. 572-635.
2. Roy D.M. In: Proceed. 8th ICCS (1986), v 1, p. 372-410.
3. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов., М., Стройиздат, 1979, 361 с.
4. Ли Ф.М. Химия цемента и бетона, М., Стройиздат, 1961, 652 с.

**Синтез и электрофизические свойства теллурита калия-церия**  
***С.Б. Канафина, А.Т. Дюсекеева, Л.А. Сарсенбаева, Ж.С. Калдыбаева,***  
***А.Т. Кездикбаева, З.М. Шарипова***

*Научный руководитель – к.х.н., доцент А.Т. Дюсекеева*  
*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова*  
*100028, Караганда, ул. Университетская, 28, samal\_kanafina@mail.ru*

В настоящее время не ослабевает интерес к исследованию сложных оксидных систем, которые представляются весьма перспективными с точки зрения возможности их использования в качестве материалов с уникальными электрическими свойствами [1].

К таким сложным оксидным системам можно отнести двойные теллуриды s-f-металлов, которые представляются малоизученными в отношении физико-химических свойств.

Для синтеза двойного теллурита использовали оксид церия (IV), теллура (IV) марки «ос.ч.» и карбонат калия квалификации «х.ч.». Синтез соединения проводили твердофазным отжигом в три стадии при различных температурах: I стадия в течение 10 часов при температуре 250 °С, II стадия 600 °С – 10 часов при периодическом перетирании в ступке; далее при 800 °С в течение 10 часов.

Как правило, в керамических сегнетоэлектриках наблюдается температурная зависимость электрофизических свойств. С этой целью нами исследована температурная зависимость электросопротивления (R) теллурита  $K_2CeTeO_5$  в диапазоне 300 – 600 К. Для этого исследуемый образец помещали в специальную печь с регулируемой температурой. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой при помощи дифференциального вольтметра В2-34. Скорость измерения температуры составляло ~5 К/мин. С этой целью были изготовлены плоскопараллельные образцы в виде дисков диаметром 10 мм со связующей добавкой (~1,5 %). Полученные образцы подвергали тщательной двухсторонней шлифовке. Применяли двухэлектродную систему, серебряные электроды нанесены вжиганием пасты [2]. Результаты исследования представлены в таблице.

Анализ данных таблицы показывает, что при увеличении температуры обнаружены существенные изменения указанной характеристики, причем, как это свойственно керамическим материалам, такие изменения происходят в определенном температурном диапазоне. Зависимость электросопротивления  $K_2CeTeO_5$  в интервале 300 – 340 К и 430 – 520 К металлоподобная с высоким температурным коэффициентом сопротивления 0,05  $K^{-1}$  и 0,08  $K^{-1}$  соответственно.

Электросопротивление в интервале 300 – 340 К увеличивается, а в диапазоне температур 340 – 420 К наблюдается скачок, при которой электросопротивление уменьшается с минимумом при 420 К, далее при 430 – 520 К происходит обратное изменение, т.е. увеличение сопротивления. В диапазоне 340 – 420 К образец обнаруживает полупроводниковые свойства, т.е. электросопротивление с ростом температур уменьшается. Ширина запрещенной зоны для исследуемого соединения составила 1,12 эВ.

**Табл.** Температурная зависимость электросопротивления теллурита калия-церия

T, К	R, Ом	lgR	T, К	R, Ом	lgR
300	18500	4,27	420	100	2,00
320	31000	4,49	430	1500	3,18
330	38400	4,58	440	12500	4,10
340	45400	4,66	450	27600	4,44
350	35700	4,55	460	38200	4,58
360	26300	4,42	470	48200	4,68
370	17800	4,25	480	59100	4,77
380	10200	4,00	490	68200	4,83
390	6000	3,78	500	73800	4,87
400	2800	3,45	510	79100	4,90
410	600	2,78	520	93200	4,97

Тривиальными причинами такого поведения образца могут быть изменения типа, сорта и природы носителей заряда. Вместе с тем положительный температурный коэффициент сопротивления при 430 – 520 К позволяет сделать предположение о наличии фазового перехода, вероятно, II рода в указанной области. На возможность структурных изменений указывает вероятность сосуществования двух фаз в указанных интервалах температур.

### Список литературы

1. Трегьяков Ю.Д., Брылев О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2000. – Т. 45. – № 4. – С. 10.
2. Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Шарипова З.М., Жумадилов Е.К. Рентгенографические, термодинамические и электрофизические свойства двойного теллурита натрия – цинка // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 16 – 19.

## Влияние добавки метамикса на свойства плиточного клея

***А.И. Клёсова, О.А. Голубева***

*Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Потапова  
Российский химико-технологический университет имени  
Д. И. Менделеева*

*125047, ГСП, Москва, А-47, Миусская пл., д. 9*

Клеи используются для внутренней и внешней облицовки стен, потолков, полов, фасадов зданий, террас керамическими плитками, мозаикой, а также плитами из природного и искусственного камня. Основное функциональное назначение клеев заключается в обеспечении достаточной прочности сцепления соединяемых поверхностей основы и облицовочных материалов. Для обеспечения требуемых технологических характеристик в сухие смеси для плиточного клея вводят пластичный наполнитель, эфиры целлюлозы и релаксируемый полимерный порошок.

В данной работе использовали эфир целлюлозы – Mecerlose 23701, релаксируемый полимерный порошок – Vinnapas 4023 N и наполнитель – метамикс 1 (на основе белого метакаолина) и метамикс 2 (на основе серого метакаолина). Плиточный клей состоял из 1 части цемента и двух частей песка фракции 0,1...0,5 мм. Релаксируемый полимерный порошок и метамикс вводили в количестве 0,03 масс. %, а эфир целлюлозы – в количестве 0,008 масс. %. Изученные составы представлены в табл. 1.

**Таблица 1. Добавки в сухие смеси для плиточного клея**

Наименование	Состав		
	1	2	3
Vinnapas 4023 N	+	+	+
Метамикс 1	–	+	–
Метамикс 2	–	–	+
Mecerlose 23701	+	+	+

Приготовленные клеевые составы исследовали в соответствии с EN 12004. Для изучения прочностных показателей готовили образцы-балочки размером 40x40x160 мм. В возрасте 28 сут твердения плиточный клей имеет прочность при изгибе 2,8...4,0 МПа и прочность при сжатии – 6,4...10,0 МПа (рис. 1). По прочностным показателям клеевой состав 1 не удовлетворяет требованиям стандарта. Модифицирование клеевого состава метамиксом повышает прочность в 1,4...1,6 раза.

Изучены специфические свойства клеёв: прочность сцепления (при отрыве), открытое время, устойчивость к скольжению и смачивающая способность.

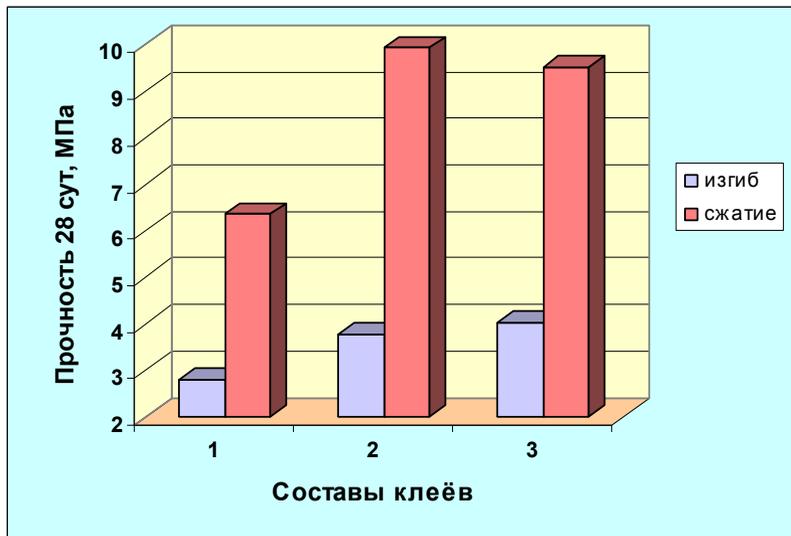


Рис. 1. Прочность плиточного клея

Полученные результаты (табл. 2) показывают, что наилучшими свойствами характеризуется клеевой состав 2, содержащий метамикс2 на основе белого метакаолина.

Таблица 2. Свойства плиточных клеёв

Свойство	Состав		
	1	2	3
Прочность сцепления (при отрыве), Н/мм <sup>2</sup> :			
- в нормальном климате	0,38	0,77	0,46
- после водного погружения	0,27	0,53	0,43
- после воздействия тепла	0,08	0,05	0,05
Открытое время (по прочности сцепления), Н/мм <sup>2</sup>			
- после 5 мин	0,46	0,93	0,58
- после 20 мин	0,30	0,36	0,11
Устойчивость к скольжению, мм	0,4	0,2	0,2
Смачивающая способность, %			
- через 5 мин	95	95	90
- через 20 мин	50	70	60

## **Получение композиционных материалов на основе нефелинового шлама и жидкого стекла**

***А.Е. Ковязина***

*Научный руководитель – д.т.н., проф. В.А. Лотов*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, ptiza92@mail.ru*

В настоящее время промышленность стремится к технологическому циклу, включающему утилизацию техногенных отходов, так как, в большинстве своем, отвалы занимают большие площади, которые могли бы быть использованы в других сферах жизнедеятельности. А отходы промышленности могут быть ценным и недорогим сырьем.

Основным отходом Ачинского глиноземного комбината является нефелиновый шлам. В настоящее время остро стоит проблема утилизации отвалов шлама, так как данный отход загрязняет окружающую среду и занимает колоссальную площадь.

Нефелиновые шламы могут быть использованы в качестве сырья для получения нового вида вяжущего материала, так как богаты белимом, и обладают вяжущими свойствами. Но в обычных условиях они являются малоактивными и медленно твердеющими. Добавление к ним жидкого стекла и извести резко повышает их гидравлическую активность и прочность экспериментальных образцов.

Цель данной работы – исследование возможности использования нефелинового шлама в производстве композиционных строительных материалов.

Задачи данной работы:

- разработать оптимальный состав вяжущего на основе нефелинового шлама;
- изучить влияние активаторов твердения;
- исследовать влияние условий твердения;

Экспериментальные исследования были построены следующим образом: за исходные материалы был выбран нефелиновый шлам Ачинского глиноземного комбината, жидкое стекло с модулем  $m = 1,5$  кварцевый песок, и активатор твердения – негашеная известь. Опытные образцы изготавливались прессованием из сырьевой смеси с соотношением шлам:песок 70:30, 60:40, 50:50. Твердение образцов проходило в воздушно-влажной среде в течение 1 суток, после чего часть образцов подверглась сушке при 200 °С в течение 1,5 часа.

На первой стадии проводился эксперимент по выявлению оптимального количества жидкого стекла. Известь дозировалась в образцы в количестве 2 % сверх общей массы. Предварительно известь

смешивали с жидким стеклом с модулем 1,5, которое вводилось в смесь в количестве 13-15 % сверх общей массы.

Затем образцы испытывали на прочность при сжатии. Результаты испытаний образцов сведены в таблицу 1.

**Таблица 1**

<b>Состав</b>	<b>Н.ш.*- 70% Песок – 30% +13% ж.с.**</b>	<b>Н.ш.*- 60% Песок – 40% +13% ж.с.**</b>	<b>Н.ш.*- 50% Песок – 50% +13% ж.с.**</b>	<b>Н.ш.-60% Песок – 40% +15% ж.с.</b>	<b>Н.ш.-50% Песок – 50% +15% ж.с.</b>
Предел прочности при сжатии, МПа	3,18	10,46	10,33	8,9	8,48

\* - нефелиновый шлам.

\*\* - жидкое стекло.

Согласно таблице, на данном этапе работы оптимальным можно считать состав нефелиновый шлам:песок – 60:40 с добавкой 13-15 % жидкого стекла. На втором этапе исследований, вводимая в данный состав, известь предварительно обрабатывалась небольшим количеством неполярной жидкости и затем смешивалась с жидким стеклом, а затем с нефелиновым шламом и песком. Из полученной смеси образцы формовали при 15 МПа, твердение образцов также проходило во влажных условиях, и после сушка при 200 °С. У образцов определялась прочность при сжатии. Средний предел прочности при сжатии составил 13,6 МПа.

В результате проведенных исследований можно сделать вывод о том, что добавление к сырьевой смеси неполярной жидкости предотвращает быстрое твердение смеси CaO+жидкое стекло, что способствует гомогенизации состава и обеспечивает достижение лучших прочностных характеристик за те же сроки твердения. Кроме того, эти исследования доказали возможность использования нефелинового шлама при изготовлении композиционных материалов.

## **Влияние тонкомолотых шлаков на свойства цемента**

***И.В. Козлова, С.В. Самченко***

*Научный руководитель – д.т.н., проф., С.В. Самченко  
ФГБОУ ВПО «Московская государственная академия коммунального  
хозяйства и строительства» (МГАКХиС)  
109029, г. Москва, ул. Средняя Калитниковская, д. 30  
e-mail: iv.kozlova@mail.ru*

Для активного управления структурой цементного камня и свойствами бетонной смеси и самого бетона применяют минеральные добавки (МД). Они представляют собой порошки различной минеральной природы, получаемые из природного или техногенного сырья. К ним относятся молотые шлаки, золы, микрокремнезем, горные породы и др.

Минеральные добавки, применяемые в цементной промышленности, измельчают до малых и сверхмалых размеров (менее 160 мкм), а в последнее время стало тенденцией использовать материалы, измельченные до наноразмеров. Такие частицы позволяют в широком диапазоне варьировать свойствами вяжущего в зависимости от его назначения.

В настоящее время имеется большое количество работ по выявлению влияния добавок на свойства цемента. В них рассматривается шлак как энергосберегающий компонент и интенсификатор физико-химических процессов производства цемента [1, 2, 3].

Положительную роль дисперсного шлака в формировании структуры цементного камня подтверждают электронные микроскопические исследования, проведенные группой ученых [4]. Было установлено, что при совместной гидратации цемента и тонкодисперсного сталеплавильного шлака в объеме композита продукты гидратации распределяются равномерно, на поверхности шлаковых зерен образуются субмикроструктурные гидратные фазы, которые уплотняют структуру цементного камня и дополнительно связывают отдельные зерна композиции.

Проводились исследования портландцемента с добавкой шлака, измельченного в струйной мельнице до размеров частиц приблизительно равных 1- и 20 мкм. Тонкомолотые шлаки вводились в цемент в количестве 1 %, 3 %, 5 % от содержания цемента.

Полученные результаты показали, что к 28 суткам твердения добавка тонкомолотого шлака с размером частиц около 1 мкм в среднем дает прирост прочности в пределах 23 – 33 %, с размером частиц около 20 мкм – 14 %, соответственно. В 1 год твердения для

всех цементов с добавкой тонкомолотого шлака прирост прочности варьируется в пределах 20 – 32 %.

Установлено, что введение тонкомолотых шлаков уплотняет структуру цементного камня. Это обусловлено тем, что дисперсные частицы шлака заполняют межзерновое пространство, тем самым, обеспечивая более плотную «упаковку» частиц в цементной матрице.

Наибольший эффект достигнут при введении в бездобавочный цемент шлака с размером частиц 20 мкм. Такой шлак максимально заполняет пространство между гидратирующимися частицами цемента, за счет своих более «крупных» размеров по сравнению с микронным шлаком, тем самым, обеспечивая хорошее сцепление частиц и уплотняя структуру цементного камня, что согласуется с результатами работы [5].

Из всего выше изложенного можно сделать вывод, что тонкомолотые шлаки оказывают положительное влияние на свойства цемента, повышая его прочностные свойства, и обуславливают формирование плотной структуры цементного камня.

### Список литературы

1. Цементы, бетоны, строительные растворы и сухие смеси. Часть I: Справ./ В.В. Бабков, Ю.М. Баженов, А.А. Быкова и др. / Под ред. П.Г. Комохова. С-Пб.: НПО «Профессионал», 2007. 804 с.
2. Мчедлов-Петросян О.П. Физико-химические основы использования шлаков в цементной промышленности // Труды института НИИЦемент. М., 1982. № 69. С. 16 – 17.
3. Кузнецова Т.В., Самченко С.В. Микроскопия материалов цементного производства. М.: МИКХиС, 2007. 304 с.
4. Загороднюк Л.Х., Шахова Л.Д. Электронные микроскопические исследования продуктов гидратации портландцемента со сталеплавильными шлаками // Цемент и его применение. 2010. № 1. С. 172-175.
5. Энтин З.Б., Дольнова Г.К., Кривобородов Ю.Р. Состав и структура контактной зоны камень-добавка в ТМЦ // Труды НИИЦемент. Материалы XV Всесоюзного совещания-семинара начальников ОТК (лабораторий) цементных заводов «Основы повышения эффективности производства и качества цемента». М., 1990, С. 13-15.

## Смешанные магнезиальные вещества на основе цеолитовых пород

*Ю.А. Колбасюк*

*Научный руководитель к.т.н., доцент С.В. Эрдман*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, juliata@sibmail.com*

Исходя из современных проблем строительного комплекса, создание новых и совершенствование существующих технологических процессов должно быть направлено на разработку и производство эффективных и конкурентно-способных строительных материалов, изделий и конструкций при максимальном использовании местных и нетрадиционных видов сырья. Разработка вяжущих и изделий на их основе с использованием природных цеолитов – новое направление в исследованиях как цеолитового сырья, так и в химии и технологии вяжущих строительных материалов. В России цеолиты были признаны самостоятельным видом полезного ископаемого только в последнее десятилетие. Природные цеолиты несколько уступают по своим свойствам синтетическим, но дешевле их. В работе исследована возможность использования цеолитового сырья в производстве магнезиальных материалов для получения декоративно - отделочной плитки. В качестве объекта исследования было выбрано Сохоптинское месторождение - цеолит. Химический состав приведен в таблице 1.

**Таблица 1.** Химический состав и потери массы цеолита

Порода	Содержание оксидов, масс. %								
Цеолит	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Δ m
	67,70	11,97	1,04	1,37	0,42	3,63	0,08	2,52	11,39

Цеолит предварительно измельчался, затем смешивался с порошком магнезиальным каустическим в соотношениях от 50 до 70 %. Образцы для испытаний изготавливались в форме кубиков размером 20x20x20 мм. Гидравлическая активность цеолита была определена по ГОСТ 25094-82 (количество поглощаемого реагента, мг/г исследуемой породы) и по методу М.И. Стрелкова. Результаты приведены в таблице 2.

**Таблица 2.** Гидравлическая активность цеолита

Порода	Гидравлическая активность, мг/г добавки					
Цеолит	По ГОСТ 25094-82		По поглощению из раствора		По методу М.И. Стрелкова	
	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>
	185	100	175	84	160	87

По гидравлической активности цеолит можно отнести к активным.

В зависимости от количества вводимого компонента определялись основные физико-механические свойства разработанных материалов: сроки схватывания; предел прочности при сжатии; водопоглощение; коэффициент водостойкости. Состав и свойства смешанных магнезиальных вяжущих материалов (табл. 3) свидетельствуют о том, что они характеризуются высокой механической прочностью, стандартными сроками схватывания. Материал обладает высокой водостойкостью.

**Таблица 3.** Физико-механические свойства смешанных магнезиальных вяжущих материалов на основе магнезиального каустического порошка (ПМК-75) воздушно-влажной среде и на воздухе и на основе (цеолит: каустический магнезит, затворитель  $MgSO_4$ ) в воздушной среде

Вяжущее	Соотношение компонентов	Пластичное тесто			Образцы-изделия		
		Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин		Предел прочности при сжатии, МПа		Коэффициент водостойкости
			Начальный период	Конечный период	Возд. среда	Возд-влажная среда	
Цеолит-ПМК-75- $MgSO_4$	50:50	60	170	250	33,0	40,0	1,2
	60:40	58	195	250	38,0	41,0	1,1
	70:30	56	185	250	39,0	48,0	1,2
Цеолит - $MgO$ - $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	50:50	60	120	210	31,0		1,0
	60:40	58	180	210	33,0		1,0
	70:30	56	130	200	34,0		0,9

### Технология очистки подземных вод от коллоидных соединений железа путем временного понижения pH

***М.Г. Коробкова, К.И. Мачехина***

*Научный руководитель - к.ф.-м.н., доцент, Л.Н. Шиян*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: lab024@yandex.ru*

В России пятая часть населения не имеет доступа к централизованным источникам водоснабжения и потребляет воду без предварительной очистки. Большинство таких объектов располагаются в Западно-Сибирском регионе, активно развивающемся в промышленном отношении. Несмотря на обилие открытых водоемов

на территории Западной Сибири, единственным доступным источником питьевого водоснабжения являются подземные воды. Использование подземных вод ограничено повышенной концентрацией ионов железа, кремния и органических веществ гумусового происхождения. Содержание указанных примесей способствует образованию коллоидной системы, обладающей устойчивостью к воздействиям, используемым в настоящее время в технологиях водоподготовки.

Целью данной работы является разработка технологии очистки подземных вод от коллоидных соединений железа.

Ранее в работе [1] было установлено, что на устойчивость коллоидных соединений железа влияет изменение pH раствора и при значениях pH менее 6 коллоидная система разрушается с образованием осадка в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . На основании установленной зависимости был разработан способ удаления коллоидных соединений железа из подземных вод с использованием диоксида углерода [2].

Результаты термодинамических расчетов подтвердили, что теоретически диоксид углерода может использоваться для деструкции коллоидных соединений железа [2].

Для практической реализации полученных теоретических расчетов была создана лабораторная установка, позволяющая обрабатывать коллоидные растворы диоксидом углерода до стадии их деструкции.

Эксперименты по абсорбции диоксида углерода показали, что основная часть потребляемого диоксида углерода расходуется на процесс физической абсорбции. В растворе, содержащем коллоидные соединения железа, кроме расхода  $\text{CO}_2$  на физическую абсорбцию, требуется дополнительный расход, обусловленный протеканием химических реакций взаимодействия угольной кислоты с коллоидными соединениями железа. В реальных подземных водах, кроме физической абсорбции и химического взаимодействия  $\text{CO}_2$  с коллоидами железа, дополнительный расход диоксида углерода обусловлен содержанием солей жесткости.

Исследованы способы десорбции диоксида углерода для восстановления pH раствора до нормативных значений согласно СанПиН 2.1.4.1074-01. Установлено, что восстановление pH происходит очень быстро при аэрировании и разрежении. Это связано с высокой эффективностью удаления диоксида углерода из раствора, что достигается созданием существенной разности парциальных давлений диоксида углерода в растворе и над раствором. В то же время, при этих способах удаления  $\text{CO}_2$  наблюдается крайне низкая эффективность осаждения коллоидных соединений железа. В

технологиях водоподготовки, позволяющих увеличить время отстаивания, наиболее целесообразным является самопроизвольное осаждение гидроксида железа (III). При этом восстановление pH до значения ПДК происходит самопроизвольно в течение 4 часов.

Установлено, что лимитирующей стадией процесса деструкции коллоидных соединений железа является осаждение коллоидного железа. Рассчитанное значение энергии активации составило 36,9 кДж/моль, процесс протекает в переходной области, т.е. наряду с диффузионными затруднениями процесс деструкции лимитируется и протеканием собственно химической реакции.

Определен коэффициент массопередачи в газовой фазе при абсорбции диоксида углерода водой, значение которого составило  $6,25 \cdot 10^{-6}$  кг/м<sup>2</sup>с. Установлено время агрегирования нанодисpersных частиц Fe(OH)<sub>3</sub> до размера 3000 нм при консолидированном осаждении для эффективного разделения жидкой и твердой фазы.

На основании расчета основных аппаратов (абсорбера и отстойника) предложена аппаратурно-технологическая схема.

### Список литературы

1. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Тропина Е.А. Устойчивость коллоидов железа в природных водах // Журнал прикладной химии, 2012 – т. 85, - № 7. – С. 1182–1185.
2. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Коробочкин В.В., Смирнов А.П., Войно Д.А. Удаление коллоидов железа из подземных вод с использованием диоксида углерода // Известия Томского политехнического университета, 2012 – т. 321, - № 3. – С. 50–53.

Работа была выполнена при поддержке министерство образования и науки РФ, проект 14.B37.21.1200.

### Гранулирование керамзитовой пыли

***И.В. Крупко, А.М. Ежов***

*Научные руководители – к.т.н. И.В. Фролова, к.т.н. В.В. Тихонов  
Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: woohhh@sibmail.com*

Керамзитовая пыль – это отход, образующийся при обжиге керамзитового гравия во вращающихся печах [1]. Утилизация керамзитовой пыли представляет серьезную проблему. На крупных керамзитовых заводах ежедневно может образовываться до 7–8 тонн пыли, что составляет 10 % от массы использованного сырья [3].

Керамзитовая пыль представляет большую ценность при производстве некоторых строительных материалов. Однако весьма целесообразным является возвращение керамзитовой пыли в производство керамзитового гравия. Этого можно достичь её предварительным гранулированием.

Целью данной работы является выбор оптимального метода и условий гранулирования керамзитовой пыли.

Важной характеристикой дисперсных материалов является их гранулометрический состав. В данной работе гранулометрический состав определён методом ситового анализа, результаты которого представлены в таблице 2.

**Таблица 1.** Распределение частиц исследуемого материала по размерам

Размер фракции, мм	<0,1	0,25-0,1	0,5-0,25	1-0,5	2-1	3-2	5-3	>5
Содержание, %	9,9	7,5	13,9	24,6	13,4	8,8	7,6	14,3

Кроме того, в работе определены некоторые физико-механические характеристики пыли. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.

**Таблица 2.** Физико-механические характеристики керамзитовой пыли

Наименование материала	Влажность W, %	Удельная поверхность S, см <sup>2</sup> /г	Насыпная плотность $\gamma_n$ , г/см <sup>3</sup>	Истинная плотность $\alpha$ , г/см <sup>3</sup>
Керамзитовая пыль	1,6	4372,4	1,2	5,3

В работе предложено гранулирование методом окатывания на тарельчатом грануляторе, позволяющем получать гранулы с более узким фракционным составом [2]. Гранулирование осуществляли на тарельчатом грануляторе лабораторного типа с диаметром тарели 40 см, угол наклона тарели составил около 47°, скорость вращения 36 об / мин.

В качестве связующего материала был выбран торфогель. Торфогель представляет собой концентрат в виде гомогенной суспензии темно-коричневого цвета. Главными достоинствами торфогеля являются его малая стоимость и хорошая связываемость порошковых материалов в достаточно прочные гранулы.

Эксперименты по гранулированию проводились с различным содержанием связующего в исходной шихте.

**Таблица 3.** Характеристики шихты гранулирования

Содержание торфогеля в шихте, %	Время гранулирования, мин	Влажность гранул, %	Прочность влажных гранул, МПа	Прочность сухих гранул, МПа	Выход, %
35	15	34,56	0,67	1,0	74,3
45	15	31,8	1,3	3,51	94,2

Как видно из таблицы, наиболее стабильно проходит процесс гранулирования шихты с 45 % содержанием торфогеля. Прочность сухих гранул с 35 % содержанием торфогеля в шихте является недостаточной для повторного обжига.

По гранулометрическому анализу выявлено, что наиболее объёмной является фракция размером гранул 10-15 мм. Прочность полученных гранул является достаточной для проведения дальнейших технологических операций.

### **Список литературы:**

1. Болдырев А.С., Золотов П.П., Люсов А.Н. и др.; Технологии и способы производства керамзита // Строительные материалы: справочник / – М.: Стройиздат, 1989. – С. 408–416.
2. Классен П.В., Гришаев И.Г., Шомин И.П. Основы техники гранулирования. М.: Химия, 1991. – 240 с.: ил.
3. [http://super-keramzit.ru/2152-oblasti\\_primenenij\\_keramzita.html](http://super-keramzit.ru/2152-oblasti_primenenij_keramzita.html)

### **Поверхностная активность образцов $ZrO_2$ , полученных золь-гель методом и содержащих ионы Ag, Cu, Au**

**Т.В. Култыгина, Май До Тхю (Вьетнам)**

*Научный руководитель — д.х.н., проф. И.И. Михаленко  
Российский университет дружбы народов, Москва  
117198, ул. Миклухо-Маклая, 6, t.v.kultygina@mail.ru*

Золь-гель синтез /ЗГС/ является экологически оптимальным способом получения дисперсных материалов – адсорбентов, катализаторов, керамики, нанокомпозитов с размером пор 1-10 нм и удельной поверхностью до 1000 м<sup>2</sup>/г. Представляет интерес разработка методик введения каталитически активных добавок в оксиды-носители на стадии ЗГС. Условия образования геля, в первую очередь, наличие органических компонентов, определяют структуру, и прочность получаемого после сушки и термообработки продукта [1].

Установлено, что введение  $M^{+z} = Ag^+, Cu^{+2}, Au^{+3}$  на поверхность кристаллического  $ZrO_2$  (Across, USA) снижает энергию активации образования метилэтилкетона при каталитическом дегидрировании

изо-бутанола [2] и увеличивает в 230, 800 и 2000 раз в ряду  $\text{Cu} < \text{Ag} < \text{Au}$  электроноакцепторную способность оксида на основании значений констант скорости тест-адсорбции пиридина [3].

**Цель работы** – синтезировать золь-гель методом аморфный  $\text{ZrO}_2$  и исследовать влияние введения полимерного агента и ионов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Au}^{+3}$  на адсорбционную активность образцов.

В данном исследовании реакция гидролиз-конденсация проводилась в водной среде в присутствии поливинилпирролидона – ПВП – в качестве регулятора структуры и возможного интеркалята («гостя» структуры). В процессе синтеза длительностью 2 часа при  $25^\circ\text{C}$  и pH9 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) с гель-прекурсором  $\text{ZrOCl}_2$  в режиме непрерывного перемешивания отбирались пробы для контроля степени дисперсности  $\text{ZrO}_2$  методом турбидиметрии. В конце синтеза проводилась промывка и вводились соли серебра, меди или золота, после чего образцы высушивали и анализировали на наличие электроноакцепторных центров (ЭАЦ) по адсорбции пиридина  $\text{Py}$  из октана спектрофотометрическим методом.

Установлено, что предельная равновесная адсорбция тест-вещества у всех образцов была одинаковой и составляла  $185 \text{ мкмоль/г}$ , тогда как по скорости адсорбции имел место ряд активности  $\text{Ag} < \text{Cu} < \text{Au}$  с отличием между серебром и золотом в 1,6 раза. Наблюдалась линейная корреляция роста адсорбции с уменьшением радиуса  $M$  для зарядовых состояний  $\text{Ag}^0 > \text{Cu}^0 > \text{Au}^{+3}$ .

В процессе золь-гель синтеза оценивали дисперсионный состав по кинетике седиментации частиц геля – временной зависимости светорассеяния (мутности  $\tau$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) при длине волны света 530 нм. Зависимости  $\tau-t$  имели два линейных участка, из которых определяли скорости седиментации  $W$  агрегированных (1) и неагрегированных (2) частиц. В ходе синтеза контрольного образца  $W_1$  и  $W_2$  практически линейно возрастают, а их соотношение  $W_1/W_2$  изменяется в пользу крупных частиц, например, 3,1 (0,5 ч) и 4,8 (2 ч), что видно из рис. 1.

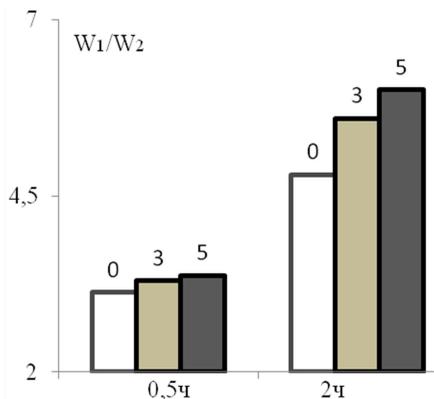


Рис. 1.

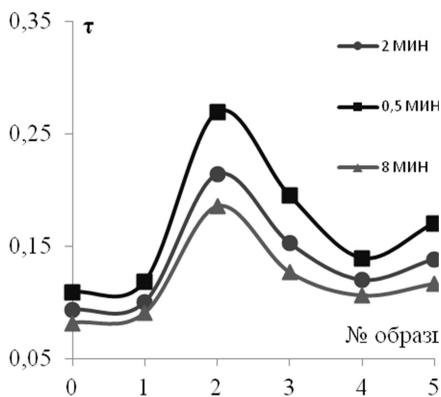


Рис. 2.

В том же направлении действует и введение в ЗГ-процесс полимерного компонента ПВП ( $M = 27000$  г/моль). Количество ПВП повышали с шагом 0,025 вес. % от  $ZrO_2$  в ряду образцов 1-5. Вид зависимостей  $W$  – время ЗГС с ПВП изменялся. После сушки контрольный образец (0-без ПВП) и порошки 1-5 и показали одинаковое соотношение  $W_1/W_2 \sim 10$ . Концентрационные

зависимости светорассеяния их водных суспензий 1-5 проходят через максимум, как для неагрегированных, так и агрегированных частиц (рис. 2). Также у образца 2 максимальные значения  $W_1$  и  $W_2$ .

С оптимизированным по содержанию ПВП составом была приготовлена серия образцов  $M^{+z}-ZrO_2$ , характеристики которой сравнивались с серией без использования полимерного агента. Материалы были охарактеризованы методами ДТА/ДСК/ДТГ, РФА СЭМ, ИКС и исследованы на электроноакцепторную активность.

### Список литературы

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. с. 506-560.
2. Пылинникова А.И., Михаленко И.И. // Журн.теор. и эксп. химии. 2013. Т. 49. № 1. с. 60–63.
3. Михаленко И.И., Май До Тхюи // XV Всерос. Симп. «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», Москва-Клязьма, 15-19 апреля 2013 г.

## Исследование процесса синтеза тетрафтороброматом щелочноземельных металлов

**И.А. Курский, А.А. Пастухов, В.И. Соболев**

*Научный руководитель – доцент, к.х.н. Р.В. Оствальд*

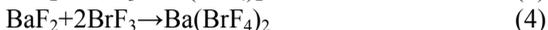
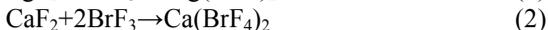
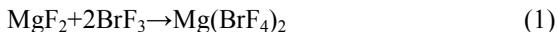
*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: kursikk@sibmail.com*

Одним из наиболее широко применяющихся методов вскрытия руд технологических материалов в атомной промышленности является окислительное фторирование. Особое место среди окислительных фторирующих агентов занимает фторид брома (III) как один из наиболее удобных в применении, что объясняется его меньшей активностью, а также тем, что при нормальных условиях  $\text{BrF}_3$  находится в виде жидкости. Этим объясняется, например, его применение в урановой промышленности, где он используется для фторирования как урана, так и сопутствующих ему редкоземельных элементов [1].

Целью данной работы являлось апробирование жидкофазного метода синтеза тетрафтороброматов щелочноземельных металлов, с применением жидкого  $\text{BrF}_3$ . По аналогии с комплексными соединениями щелочных металлов [2], изучались тетрафтороброматы магния  $\text{Mg}(\text{BrF}_4)_2$ , кальция  $\text{Ca}(\text{BrF}_4)_2$ , стронция  $\text{Sr}(\text{BrF}_4)_2$  и бария  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ . Так же была проведена аналитическая диагностика продуктов реакций синтеза.

Для синтеза вышеперечисленных соединений использовался жидкофазный метод синтеза, с применением жидкого трифторида брома и порошков фторидов металлов. Реакции синтеза показаны ниже:



Методика проведения эксперимента состояла в следующем: навеска фторида металла прокаливалась в печи при  $150^\circ\text{C}$  для удаления остаточной влаги в течение 30 минут, затем высыпалась в пробирку и заливалась инертной жидкостью для предотвращения выбросов вещества при дальнейшем добавлении трифторида брома. Все полученные соединения, с целью первичного визуального анализа, были рассмотрены на цифровом микроскопе, результаты исследования представлены на рис. 1. В рамках проведенного исследований был проведен также термогравиметрический анализ, а так же исследование продуктов реакции с применением рентгенофазового анализа.

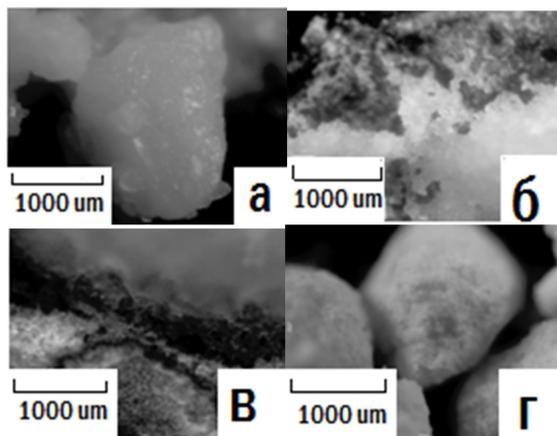


Рис. 1. Микрофотографии образцов. (а) –  $\text{Mg}(\text{BrF}_4)_2$ ; (б) –  $\text{Ca}(\text{BrF}_4)_2$ ; (в) –  $\text{Sr}(\text{BrF}_4)_2$ ; (г) –  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

В ходе проведенных экспериментов было замечено, что реакции (1) и (4) протекают с бурным выделением тепла, сопровождающимся кипением реакционной массы, остальные же реакции проходят без каких-либо выраженных эффектов.

Так же интересно отметить реакцию (4), в ходе которой почти мгновенно образуются крупные кристаллы  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ , чего не наблюдается в ходе остальных реакций. Образование крупных агломератов видно из микрофотографии на рис. 1. Образцы, полученные по реакциям (1) и (3) проявляют гораздо более слабую склонность в агрегато-образованию, присутствует третья фаза непрореагировавшего  $\text{BrF}_3$ . Образование первых агломератов проявляется на 7-е сутки контакта  $\text{MgF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  с  $\text{BrF}_3$ . Образец, полученный по реакции (2), в течение семи суток не проявил склонности к образованию агломератов, отмечено присутствие фазы непрореагировавшего трифторида брома.

Таким образом, можно предположить, что наиболее полно протекает реакция с участием фторида бария, тогда как остальные процессы протекают гораздо более медленно.

### Список литературы

1. Митькин В.Н., Шавинский Б.М., Камелин А.И. Извлечение примесей редкоземельных элементов из оксида урана с помощью трифторида брома для их концентрирования и аналитического определения. // Журнал аналитической химии. 2000. т. 55. № 3. С. 286-288.

2. Шагалов В.В. Дисс. Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия. канд. хим. наук. Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2010. 148 с.

## Современная одноупаковочная силикатная краска для разметки автомобильных дорог

*Е.Ю. Лебедева*

*Научный руководитель: Казьмина О.В., д.т.н., профессор  
Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: kriolanta@mail.ru*

Разметка проезжей части автомобильных дорог как средство организации, упорядочения движения транспортных потоков позволяет без больших финансовых затрат увеличить скорость движения автомобилей и более чем на 20 % уменьшить количество ДТП [1]. Долговечность разметки определяется как свойствами материала, из которого она выполнена, так и условиями эксплуатации. Одним из видов лакокрасочных материалов является силикатная краска, представляющие собой суспензию пигментов и наполнителей в жидком стекле [2].

Целью настоящего исследования – разработка состава одноупаковочной краски на основе жидкого стекла для разметки автомобильных дорог. В состав силикатной краски входят, как минимум, три составляющих: пленкообразующий компонент, наполнитель и пигмент. В качестве пленкообразователя выступает жидкое стекло. Для получения силикатных красок используют щелочные и светостойкие пигменты и наполнители, такие как ZnO, FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>. В патентах 2294947(13) С1 и 2034810(13) С1 раскрываются составы одноупаковочной силикатной краски. В таблице 1 приведены составы полученных образцов силикатной краски.

**Таблица 1.** Требования, предъявляемые к исходным компонентам и готовой силикатной краске, применяемой для разметки дорог [3, 4]

Компоненты силикатной краски	Требования. Предъявляемые по ГОСТ 18958-73 и ГОСТ Р 52575-2006			
	К компонентам		К готовой силикатной краске	
	свойство	значение	свойство	значение
Жидкое стекло	Плотность	Не менее 1,3 г/см <sup>3</sup>	Вязкость по воронке ВЗ-4	Не менее 14-16 сек
	Силикатный модуль	2,5-4	Укрывистость в пересчете на сухую пленку	Не менее 150 г/м <sup>3</sup>

Компоненты силикатной краски	Требования. Предъявляемые по ГОСТ 18958-73 и ГОСТ Р 52575-2006			
	К компонентам		К готовой силикатной краске	
	свойство	значение	свойство	значение
Сухая составляющая краски	Содержание влаги	Не более 1 %	Время высыхания при 18-20оС	Не более 20-30 мин
	Тонкость помола	остаток на сетке N 02 по ГОСТ 3584-73 не более 2 %	Стойкость пленки к действию воды	Не менее 24 ч
	Удельная поверхность	Не менее 4000 см <sup>2</sup> /г	Период силикатизации	Не более 8 ч

Таблица 2. Компонентный состав исследуемых красок

Обозначение краски	Содержание оксидов в мас. %					
	NaSiO <sub>2</sub>	ZnO	CaCO <sub>3</sub>	Тальк	А.Д.*	H <sub>2</sub> NCONH <sub>2</sub> (мочевина)
СК-1	44	-	14	30	-	-
СК-2	56	-	14	30	-	-
СК-3	50	15	20	15	-	-
СК-4	33	-	33	24	-	10
СК-5	26	10	31	10	9,5	3,5

\* А.Д. – акриловая дисперсия

В таблице 3 приведены основные физико-химические свойства полученных образцов. Наиболее пригодными оказались образцы 3 и 5.

Таблица 3. Физико-химические свойства силикатных красок

Обозначение краски	Значение свойства			
	Расслоение	Вязкость по ВЗ-4, с	Укрывистость, г/м <sup>2</sup>	Степень меления
СК-1	+	10	403,2	2
СК-2	+	15	473	2
СК-3	-	20	430,2	3
СК-4	+	28	495,1	2
СК-5	-	35	766,2	2

Окончательный вывод о пригодности силикатной краски можно дать после опытных испытаний на цементобетонных образцах, что является задачей дальнейших исследований.

### Список использованной литературы:

1. <http://www.norm-load.ru/>
2. <http://www.tkastrey.ru/>

3. ГОСТ 18958-73.
4. ГОСТ Р 52575-2006.
5. А.Я. Дринберг. — 2-е изд., перераб. и доп. — Л.: Госхимиздат, 1955. — 652 с.: ил. — Библиогр.: с. 623-635.

### **Разрушение меди в растворах хлоридов под действием переменного тока промышленной частоты**

*М.И. Лежнина*

*Научный руководитель: к.х.н., доцент Д.А. Горлушко  
Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, kalipoki@sibmail.com*

В настоящее время наиболее актуальным вопросом в производстве нанопорошков является получение оксидов металлов с усовершенствованными свойствами: высокой чистотой продукта, развитой удельной поверхностью материала. Существует несколько путей получения металлов и их оксидов, среди которых наиболее перспективным является метод электрохимического синтеза на переменном токе [1]. Этот способ предоставляет возможность получить оксиды металлов с условным диаметром первичных частиц в диапазоне от  $10^{-9}$  до  $10^{-6}$  м. Оксиды, полученные данным методом, обладают рядом преимуществ, таких как: высокоразвитая поверхность и дисперсность материала, наличие большого количества мезопор, а также минимальное содержание примесей в продуктах синтеза. Регулирование электрических параметров электрохимического синтеза предоставляет возможность создавать порошки с заданной дисперсностью, также на скорость процесса электролиза влияние оказывают состав и концентрация электролита [1].

Установлено, что фактором, максимально интенсифицирующим синтез, является температура электролиза и плотность переменного тока. Также зафиксировано, что удельная площадь поверхности оксидов металлов растет с увеличением плотности переменного тока в большинстве случаев. В ходе исследований было определено, что используя в процессе электролиза различные электролиты можно достичь различной скорости разрушения электрода.

В данной работе проводились исследования скорости разрушения меди при электролизе переменным током промышленной частоты в растворе KCl. Эксперименты проводились при постоянной температуре (90 °C) и плотности тока 1 и 2 А/см<sup>2</sup>, концентрация раствора электролита изменялась от 3 до 25 %. По результатам экспериментов и ранее полученных данных была построена

зависимость скорости разрушения меди от концентрации электролита, представленная на рис. 1.

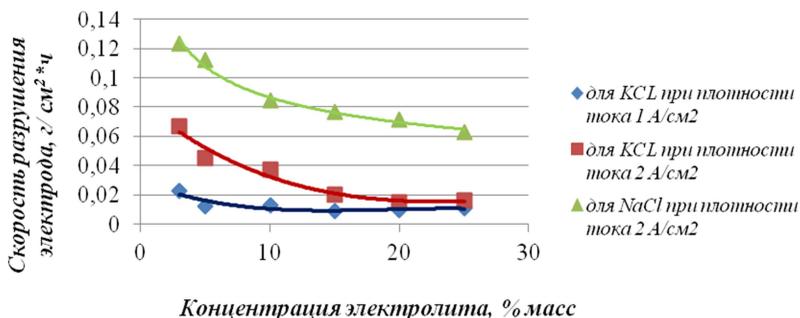


Рис. 1. Зависимость скорости разрушения меди от концентрации электролита при постоянной температуре (90 °С) и плотности тока (1 и 2 А/см<sup>2</sup>)

Рассмотрено влияние концентрации электролита хлорида калия и плотности тока на скорость электрохимического окисления металлической меди под действием переменного тока промышленной частоты. С ростом концентрации электролита скорость окисления меди уменьшается, максимальная скорость окисления наблюдается в 3 %-ном растворе KCl. Также установлено, что при использовании в качестве электролита NaCl скорость разрушения оказывается выше, чем при использовании в аналогичных условиях электролита KCl, но характер зависимости не изменяется [2]. При увеличении плотности тока скорость разрушения электрода также растет. Также скорость разрушения электрода зависит от химической природы образующихся на поверхности электрода оксидов и растет с увеличением плотности тока при исследуемом температурном режиме.

### Список литературы

1. Коробочкин В.В. Процессы получения нанодисперсных оксидов с использованием электрохимического окисления металлов при действии переменного тока. Томский политехнический университет. Томск, 2004. – 273 с.
2. Репина Д.А., Богодяж Ю.Е., Горлушко Д.А., Балмашнов М.А. Разрушение меди в растворах хлоридов при действии переменного тока // Химия и химическая технология: Материалы I Международной Российско-Казахстанской конференции, Томск, 26-29 Апреля 2011. - Томск: Изд-во ТПУ, 2011 - С. 35-37 (7286-2011)

**Пористые корундовые подложки для полупроницаемых мембран**

***Д.О. Лемешев, О.В. Яровая, А.Г. Калмыков, Ю.В. Макаркина,  
И.С. Смольянова***

*Научный руководитель – к.т.н., доц. Д.О. Лемешев  
ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»*

*125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9, diolem@mustr.ru*

Развитие и усовершенствование таких технологий как гетерогенный катализ в органическом синтезе, микро- и ультрафильтрация, газоразделение, аэрация, обогащение сырья, очистка промышленных отходов приводят к необходимости совершенствования технологии пористых элементов, без которых невозможно проведение всех вышеперечисленных процессов. Такие пористые элементы могут быть получены из самого разнообразного сырья. В последнее время наблюдается интерес к пористым керамическим материалам на основе оксида алюминия. Выбор корунда в качестве материала для мембран основан на ряде его уникальных свойств. Проницаемая пористость керамических материалов в зависимости от методов изготовления может составлять от 50 до 95 %. По сравнению с другими материалами керамика имеет повышенную химическую и термическую стойкость. Эти факторы обуславливают возможность применения пористых керамических тел в условиях высоких температур при протекании химических реакций, например, в качестве каталитических узлов в мембранных реакторах.

В настоящее время для производства подложек необходимы относительно высокие температуры обжига (1400 – 1600 °С) и/или дорогостоящее сырьё, что не вписывается в общую тенденцию энерго- и ресурсосбережения.

Целью данной работы являлось получение по низкотемпературной технологии подложек для мембран, обладающих высокими значениями прочности, открытой, преимущественно канальной, пористости, допускающих нанесение покрытия из оксидов меди, кобальта, цинка и железа.

Основываясь на данных анализа литературы в нашей работе для получения подложек был использован близкий к требованиям размера частиц – порошок электроплавленного корунда F600.

Однако мембраны из чистого  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеют относительно высокую себестоимость, из-за высоких температур обжига. Для снижения температуры спекания в исходный порошок для формования заготовок, необходимо ввести компоненты, образующие в обжиге расплав и переводящие энергетически затратный процесс

твердофазового спекания к более выгодному – жидкофазному механизму. Использование составов с количеством связующего менее 15 масс. % не позволяет при спекании реализовать все необходимые процессы, что приводит к неоднородности поровой структуры. При превышении 25 масс. % в образце появляется избыточное количество аморфной фазы, снижающей коррозионную стойкость и, зачастую, прочность. Для уточнения концентрации в данной работе испытывались подложки составов 15, 20 и 25 масс. %.

В качестве метода формования было выбрано одноосное, двустороннее прессование. При увеличении давления прессования более 30 МПа возрастает риск появления перепрессовочных трещин. При низком давлении прессования (менее 10 МПа) образцы не имеют достаточной прочности. Поэтому в данной работе было решено использовать давления прессования от 10 до 30 МПа с шагом 10 МПа.

Обжиг образцов проводили в атмосферной печи электросопротивления обогреваемой нагревательными элементами из карбида кремния. Температуру обжига выбирали для каждого состава по данным дифференциально-термического анализа.

В ходе работы получены материалы с различными характеристиками. Оптимальный, с точки зрения значений механической прочности и открытой пористости, состав, содержащий 85 масс. %  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 15 масс. % связующего. Микроструктура такой керамики представлена на рис. 1.

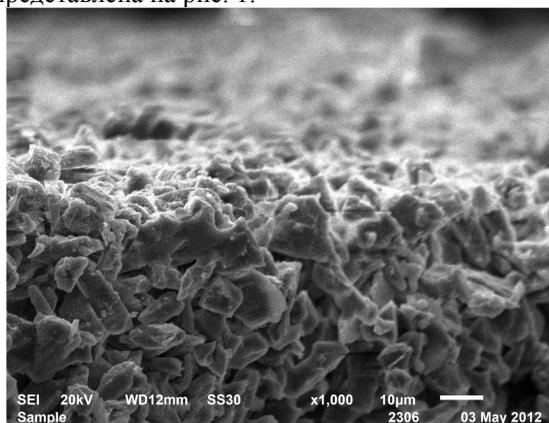


Рис. 1. Фотография микроструктуры корундовой подложки

Основные свойства полученных подложек: прочность на изгиб (определенный методом диаметрального сжатия) 4,0 МПа, открытая пористость 42,4 %, вероятнейший размер пор (определенный методом

пузырька) 1,55 мкм, их количество –  $1,4 \times 10^6 \text{ м}^{-2}$ , максимальный размер пор 1,58 мкм, кислотостойкость 97,32 %.

## **Изучение закономерностей формирования углеродных нанотрубок и катализаторов для их получения**

*А.Е. Лясова*

*Научный руководитель — к. х. н. Т.В. Варламова  
Южно-Уральский государственный университет,  
454080 г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, lnasya@mail.ru*

Углеродные нанотрубки (УНТ), первые полученные в 1991 г. Иджимой [1] представляют собой цилиндрические макромолекулы диаметром порядка нанометра и длиной до нескольких микрон, состоящие из одного или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых слоев обычно закрытых полусферой. Углеродные нанотрубки применяются в приборах нового поколения, имеющих молекулярные размеры, новых полимерных материалах. Перспективными являются идеи создания на основе УНТ контейнеров для хранения водорода, транспортировки лекарственных препаратов непосредственно к месту их применения и формирования систем фильтрации воды для удаления высокотоксичных примесей [2] и т.д. В настоящее время УНТ промышленным способом практически не производят. Таким образом, проблема получения и исследования углеродных нанотрубок является актуальной.

Существует две группы методов получения нанотрубок – возгонка-десублимация графита, пиролиз углеводородов [3]. В обоих случаях процессы требуют применения катализаторов.

Всем методам первой группы присущи серьезные недостатки, связанные с большим расходом энергии на возгонку (необходимо повышать температуру не менее чем до 3000 °С) и на последующее охлаждение паров, с относительно низким выходом продукта, с высокими затратами на графит, сложностью автоматизации и масштабирования. Эти методы обычно реализуются при пониженном давлении, что их также несколько усложняет.

Пиролитические методы значительно более разнообразны, чем методы первой группы. Они не требуют высоких температур (реакции протекают при 500...1200 °С), могут проводиться в непрерывном режиме при атмосферном давлении и обеспечивать высокий выход продукта. Как правило, здесь удастся лучше контролировать и регулировать диаметр УНТ, получать более длинные нанотрубки, чем при возгонке-десублимации. Многие варианты легко поддаются

автоматизации и масштабированию. Определенные разновидности методов позволяют получать структуры из УНТ на подложках и макроматериалы (волокна, нанобумагу, пленки) из УНТ. Именно поэтому практически все новые производства, созданные в последние годы, основаны на пиролитических методах [4].

На кафедре химической технологии ЮУрГУ получены УНТ методом пиролиза ацетиленов в непрерывном потоке с использованием металлических катализаторов: Co, Ni, Fe. Методом растровой электронной микроскопии установлено, что морфология продукта (сажи), структура присутствующих в нём трубок существенно зависят от типа катализатора, способа его получения на подложке и состояния исходного прекурсора. В настоящее время планируются и проводятся системные исследования, позволяющие установить закономерности роста наноматериалов в зависимости от структуры и морфологии каталитических плёнок. В свою очередь структура и свойства катализаторов определяются способом и условиями их формирования. При исследовании УНТ варьируются параметры режима их синтеза и различные по условиям приготовления катализаторы. Отдельной задачей является изучение закономерностей формирования металлических каталитических покрытий на подложке в зависимости от параметров процесса нанесения, вида подложки и прекурсора.

### Список литературы

1. Iijima, S. // Nature. 1991. V. 354. P. 56 – 58.
2. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 293 с.
3. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI век, перевод с английского под редакцией с дополнениями Л.А. Чернозатонского. М.: Техносфера, 2003. 335 с.
4. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: Университетская книга. М.: Логос, 2006. с. 376.

### Влияние состава жидкой фазы на морфологию эттрингита

**Е.М. Макаров, С.В. Самченко**

*Научный руководитель – д.т.н., профессор С.В. Самченко  
ФГБОУ ВПО «Московская государственная академия коммунального  
хозяйства и строительства» (МГАКХиС)*

*109029 г. Москва, ул. Средняя Калитниковская, 30, samchenko@list.ru*

Пересыщение жидкой фазы является движущей силой формирования и роста кристаллов, образующихся из раствора. Наличие движущей силы кристаллизации еще не определяет

направление процесса и его скорость. Это зависит от «силы сопротивления». Ближний порядок в жидкостях почти таков же, как и ближний порядок в твердых телах. Но между строением жидкой и твердой фаз не существует постепенного перехода, он осуществляется скачком. Для того чтобы совершить такой скачок в результате диффузии в соседнее равновесное положение в растворе, частица должна разорвать часть своих связей с соседними частицами. Для преодоления такого барьера нужна энергия активации. Преодоление барьера возможно за счет флуктуаций (отклонения) концентраций от среднего в ее отдельных микроскопических участках [1].

Высокие пересыщения в жидкой фазе твердеющего цементного камня приводят к флуктуациям во всем объеме твердеющей системы, что способствует быстрому образованию большого количества зародышей кристаллов гидратных фаз и их беспорядочному росту. В зависимости от величины пересыщения находятся размеры и количество частиц возникающих новообразований, их морфология, скорость и формы роста, соотношение гелевидных и кристаллических гидратных фаз и т.д. С этой точки зрения в жидкой фазе твердеющей системы должно существовать оптимальное пересыщение, способствующее получению структуры с максимальной прочностью и долговечностью, обусловленной ее плотностью и однородностью, характером и числом контактов срастания между частицами твердой фазы при минимальных внутренних напряжениях [2, 3].

Изучение влияния водородного показателя (рН среды) проводили на растворах  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{CaSO}_4$ , которые сливали в соотношении, рассчитанном на получение этtringита [2]. Для получения заданной рН среды использовали растворы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  различной концентрации. Были получены растворы с рН равным 10,3; 11,2; 12,1; 12,6 и 13,1. Определение рН растворов проводили сразу же после их приготовления с помощью рН-метра. Через 3, 6, 12 и 24 часа из растворов отбиралась аликвотная часть, которую исследовали химическим методом с определением содержания ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  по известной методике [4]. Осадок аликвотной части исследовали с помощью физико-химических методов анализа (РФА, ДТА, микроскопии).

Проведенные физико-химические исследования твердых остатков аликвотной части растворов, показали, что при рН среды равным 10,3 в препаратах фиксируется гелеобразная масса геля  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а также небольшие призматические кристаллы этtringита. Аналогичная картина наблюдается в образцах с рН = 11,2 и 12,1. Однако с повышением рН среды размер кристаллов этtringита уменьшается и

помимо небольшого количества призматического этtringита и аморфного геля  $Al(OH)_3$  наблюдается образование крупных гексагональных кристаллов  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , а также кристаллов  $CaCO_3$ , образовавшиеся при карбонизации  $Ca(OH)_2$ , и гексагональные кристаллы МГСАК. В образцах с  $pH = 13,1$  наблюдается образование большого количества кристаллов МГСАК и немного плохо закристаллизованного этtringита.

Определение удельной поверхности кристаллов этtringита показывает, что с повышением значения  $pH$  среды удельная поверхность кристаллов этtringита растет, это обусловлено уменьшением размеров кристаллов этtringита.

Таким образом, проведенные исследования позволили заключить, что  $pH$  среды раствора оказывает существенное влияние на процесс образования этtringита и морфологию его кристаллов, а также на состав кристаллогидратов.

С повышением  $pH$  среды кристаллы этtringита становятся значительно мельче, происходит их трансформация от призматических до тонких коротких волокон. В ассоциации с последними образуются кристаллы моногидросульфатоалюмината кальция.

### Список литературы

1. Козлова О.Г. Рост и морфология кристаллов. – М.: Издательство МГУ, 1972. – 303 с.
2. Самченко С.В. Роль этtringита в формировании и генезисе структуры камня специальных цементов: Монография / РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М., 2005. – 154 с.
3. Тейлор Х.Ф.У. Химия цемента. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
4. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. - М.: Высшая школа, 1981 – 334 с.

### Огнезащитные составы на основе жидкого стекла

*Е.В. Мельник*

*Научный руководитель д.т.н., профессор В.А. Лотов*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, mve.91@mail.ru*

На сегодняшний день актуальна задача получения огнезащитных покрытий, так как в современных условиях важное значение имеет противопожарная профилактика, строительные конструкции должны обладать высокой степенью огнестойкости, а строительные материалы – минимальной пожарной опасностью. Жидкое стекло как основа огнезащитных композиций применяется уже почти 50 лет в качестве

связующего, соответствует всем требованиям по экологии, обеспеченности сырьем и возможности применения малозатратных технологий. Покрытия на неорганической основе, в отличие от покрытий на органической основе не токсичны, формируют прочную неорганическую пену, устойчивую при экстремальных ветровых нагрузках в условиях пожара. Пена, которая образуется при вспучивании покрытий на органической основе хрупкая и непрочная. В свете вышесказанного очевидна актуальность исследования и разработки покрытия подобного типа.

Основными строительными материалами в современном строительном деле являются металлические, бетонные, керамические и железобетонные конструкции. Данные конструкции являются в большинстве случаев несущими, и поэтому их огнезащита становится первостепенной при проектировании и строительстве зданий и сооружений. Сами по себе металлы и бетоны относятся к негорючим материалам, однако при воздействии высоких температур, теряют прочность и несущую способность, что ведет к обрушению конструкции.

В настоящее время особое внимание уделяется вопросам пожарной безопасности, наблюдается расширение рынка огнезащитных материалов. С помощью огнезащиты решаются две задачи. Во-первых, повышается устойчивость здания при пожаре за счет повышения предела огнестойкости строительных конструкций, во-вторых, предотвращается развитие и распространение пожара в зданиях и сооружениях за счет снижения горючести материалов и способности материалов к воспламенению и распространению пламени по их поверхности. В конечном итоге снижается вероятность гибели людей и минимизируются материальные потери от пожаров.

Жидкое стекло обладает высокой температуроустойчивостью и является одним из наиболее доступных вяжущих для изготовления огнезащитных составов высокой прочности. Огнезащитные составы на его основе обладают хорошей адгезией ко многим материалам.

Цель данной работы: исследование возможности использования жидкостекольных композиций на основе микрокремнезема и вермикулита в качестве огнезащитных составов.

Задачи данной работы состоят в получении жидкого стекла на основе микрокремнезема; проектировании составов на основе полученного продукта и невспученного вермикулита; исследования эффективности полученных композиций.

В процессе данной работы было необходимо получить жидкое стекло с силикатным модулем 3 (соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ), на основе

микрокремнезема, который благодаря своему строению и высокой дисперсности способен взаимодействовать с гидроксидом натрия определенной концентрации при добавлении воды, без нагревания. Такой способ получения стекла является экономически выгодным, так как отсутствует высокотемпературная и энергозатратная стадия варки и последующей автоклавной обработки.

Для приготовления огнезащитных составов на основе жидкого стекла используют различного рода добавки. В данной работе в качестве добавки использовался вермикулит - минерал из группы гидрослюд, имеющих слоистую структуру, способный при высокой температуре вспучиваться и образовывать пористую структуру, повышающую огнестойкость композиции.

Процесс приготовления композиций осуществлялся следующим образом: жидкое стекло и вермикулит интенсивно перемешивали до образования густой смеси. Соотношение жидкого стекла к вермикулиту в смеси:  $70 \div 30$  %. Полученной смесью покрывали металлические пластинки площадью  $10 \times 10$  см<sup>2</sup>. Образцы высушивались на воздухе в течение суток. Затем испытывали полученные составы в специальном агрегате, подвергая пластинки нагреву от 500 °С до 900 °С. Исследования показали, что температура на обратной стороне пластинки нагревалась до 500 °С за 90 минут, что соответствует требованиям предъявляемых к огнезащитным составам.

На основе проделанной работы и полученных результатов можно сделать вывод о том, что данный состав можно использовать для огнезащиты металлических конструкций.

---

### **Получение композиционных изделий на основе жидкостекольного связующего**

***А.В. Митусова***

*Научный руководитель — д.т.н., профессор В.А. Лотов  
Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, alina\_mitusova@mail.ru*

В настоящее время в строительстве используется ограниченный круг вяжущих материалов: цементные, известково-кремнеземистые, гипсовые, магнезиальные. Жидкое стекло в этом ряду занимает второстепенную позицию, что объясняется низкой водостойкостью изделий, полученных на его основе. В то же время, известно, что на основе жидкого стекла и соединений кальция можно сравнительно легко синтезировать гидросиликаты кальция (ГСК), являющиеся

основной клеящей субстанцией в изделиях, изготавливаемых на основе цемента и известковокремнезёмистых вяжущих.

В строительном материаловедении до настоящего времени не выполнены комплексные исследования механизмов синтеза гидросиликатов кальция в известково-жидкостекольных системах и не известны технологические процессы получения на основе жидкого стекла композиционных материалов для строительной индустрии, обладающих высокой прочностью и водостойкостью.

Выявление физико-химических особенностей формирования состава, структуры и свойств изделий на основе жидкостекольных композиций является актуальной проблемой и вносит вклад в создание теоретических основ технологии их получения и более широкого комплексного использования жидкого стекла в строительных технологиях и открывает перспективу целенаправленного синтеза материалов с заданными эксплуатационными характеристиками.

При исследовании получения композиционных изделий на основе жидкостекольного связующего, в качестве сырья были использованы кварцевый песок, жидкое стекло с силикатным модулем 2,86, с содержанием твердого компонента 41,8 %, и СаО, предварительно обожженный в печи при 650 °С.

Экспериментальные образцы формовались с помощью гидравлического пресса при удельном давлении прессования 15 МПа. После подсыхания в воздушно-сухих условиях полученные образцы подвергали термообработке при 200 °С в течение 40 минут.

В первой серии экспериментов изучали влияние количества добавляемого в смесь оксида кальция на прочностные характеристики образцов. Исходную смесь готовили путем предварительного перемешивания песка с оксидом кальция, а затем вводили жидкое стекло также при тщательном перемешивании. Из полученной смеси формовали образцы размером 2,5 × 2,5 × 2,5. Полученные результаты представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Состав и физико-механические свойства композиционных материалов

№ смеси	Состав композиционной смеси, мас. %			Прочность при сжатии, МПа
	Песок	СаО	Жидкое стекло (m = 2,86)	
1	85	2	13	30,5
2	83	3	14	25,2
3	86	1	13	31,2
4	85	1	14	33,4
5	84	2	14	35,1

Установлено, что высокие значения прочности наблюдаются у образцов, содержащих оксид кальция в количестве 1-2 % (мас.). Прочность при сжатии у этих образцов составила 30,5-35 МПа. Дальнейшее увеличение содержания СаО до 3 мас. % приводит к снижению прочности образцов. Это происходит за счет образования рыхлой, не связанной смеси компонентов, из которой формование образцов затруднено. Кроме того, наблюдалось образование трещин в образцах, вероятно, за счет гашения извести.

При проведении дальнейших исследований планируется изменение способа введения оксида кальция в формовочную смесь.

На основе этих исследований можно сделать вывод, что композиционные материалы на основе жидкостекольного связующего можно использовать для упрощенного (безавтоклавного) изготовления строительных материалов.

---

### **Синтез наночастиц сульфида кадмия методом лазерной абляции объемных мишеней металлического кадмия в жидкости**

***А.И. Назарова***

*Научный руководитель — к.ф.-м.н., доцент В.А. Светличный  
Томский государственный университет*

*г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050, anastasiya-nazarova-91@mail.ru*

В последние десятилетия резко возрос интерес к нанообъектам различной природы. Это связано с тем, что частицы с наноразмерами обладают уникальными свойствами. Возможности их разностороннего применения в таких областях экономики, как производство полупроводников, медицина, сенсорная техника, экология, автомобилестроение, строительные материалы, биотехнологии, химия, авиация и космонавтика, машиностроение и текстильная промышленность, несут в себе огромный потенциал роста. Востребованность применения наночастиц стимулирует развитие методов их синтеза. Один из перспективных методов получения наночастиц – метод лазерной абляции объемных мишеней в жидкости [1]. Таким методом можно получать наночастицы любых материалов от полимеров до металлов и керамики в чистых растворителях. Варьируя составом мишени, растворителем, добавляя дополнительные химические реагенты и изменяя физические параметры эксперимента (температуру среды, характеристики излучения) можно целенаправленно управлять составом и свойствами получаемых наночастиц.

Целью данной работы является синтез наночастиц сульфида кадмия методом лазерной абляции из мишени металлического кадмия в различных растворителях.

Лазерная абляция проводилась на установке, описанной в [2] при облучении мишени металлического Cd излучением основной гармоники импульсного Nd:YAG лазера (1064 нм, 7 нс, 15 Гц). В качестве прекурсора для сульфидирования металлического кадмия использовался газообразный реагент сероводород –  $H_2S$ , которым предварительно насыщались растворители, в которых проводилась абляция мишени. Концентрация  $H_2S$  в растворах составляла 0,5-0,8 моль/л, использовались следующие растворители: вода, этиловый спирт, этилацетат, метилметакрилат.

Непосредственно в процессе абляции получались металлические наночастицы кадмия. А растворы имел коричневатый цвет. Кадмий – достаточно активный металл, а благодаря наноразмерам, частицы имеют большую удельную поверхность, в результате этого происходит эффективное взаимодействие с молекулами растворителя и растворенными в среде газами. В процессе дальнейшего хранения растворы приобретали желтый цвет, характерный для CdS.

Полученные среды исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской дифракции и оптической спектроскопии. Из спектров поглощения можно отметить, что в исходных растворах, отобранных в процессе абляции, в области короче 300 нм заметен пик плазмонного поглощения металлического кадмия, который при хранении исчезает, а в спектрах поглощения формируется плечо в области 470-480 нм, характерное для сульфида кадмия. Из микрофотографий, полученных методом ПЭМ, определен размер наночастиц, который составил 10-15 нм, что согласуется со спектрами поглощения – для таких размеров частиц квантово-размерные свойства CdS практически не проявляются. Структуру наночастиц определяли методом рентгеновской дифракции. В водных растворах формируется CdS с гексагональной решеткой (вюрцит) – 93 %, оставшиеся 7 % – металлический Cd – крупные частицы (~40 нм). Аналогичные фазы наблюдаются в этилацетате CdS – 73 % и металлический кадмий – 27 %. Фазовый состав образцов, полученных при абляции в метилметакрилате и этиловом спирте, более сложный и требует дальнейших исследований.

Таким образом, нами впервые синтезированы наночастицы CdS при абляции мишеней металлического кадмия. В  $H_2O$  выход сульфида кадмия составил более 90 %. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию методики синтеза наночастиц CdS в

метилметакрилате для последующего получения блочных композитных материалов.

1. Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции твёрдых тел в жидко-стях // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова. – 2004. – Т. 60. – С. 83–107.
2. Светличный В.А., Изаак Т.И., Бабкина О.В., Шабалина А.В. Синтез наночастиц металлов при лазерной абляции твердых тел в жидкостях наносекундным излучением 2-й гармоники Nd-YAG лазера // Известия ВУЗов. Физика. – 2009. – Т. 52. – № 12/2. – С. 110–115.

### **Влияние содержания меди на свойства наноломинофора ZnS:Cu,Cl**

**О.Н. Панышева<sup>1</sup>, Е.С. Полищук<sup>1</sup>, О.В. Володина<sup>2</sup>, Л.А. Селюнина<sup>1</sup>,  
А.О. Зорин<sup>1</sup>**

*Научные руководители – к.х.н., Т.С. Минакова<sup>1</sup>, к.х.н. В.В. Бахметьев<sup>2</sup>*  
*<sup>1</sup>Томский государственный университет*  
*634050 Томск, Россия, пр. Ленина, 36*

*<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт*  
*(технический университет)*  
*190013 Санкт-Петербург, Россия, Московский проспект, 26*

В работе исследовались образцы состава ZnS:Cu,Cl с содержанием меди 0; 0.016; 0.032; 0.065; 0.15; 0.3; 0.6 %.

Образцы синтезировались путем осаждения из водных растворов в присутствии стабилизатора (глицина). Исходными веществами являлись ацетат цинка, CuCl и NaCl. Медь вводилась в виде CuCl<sub>2</sub> по причине плохой растворимости CuCl в воде. Для восстановления Cu<sup>2+</sup> до Cu<sup>+</sup> использовался Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Осадителем служил Na<sub>2</sub>S.

Распределение частиц по размеру и химический состав образцов исследованы методом РЭМ на электронном микроскопе Hitachi TM 3000. Электронные микрофотографии представлены на рис. 1, 2, 3, 4.

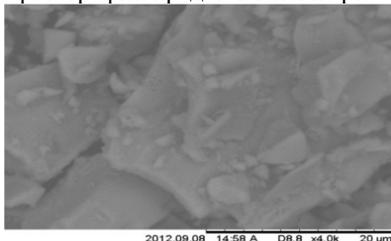


Рис. 1. ZnS (Cu 0 %)

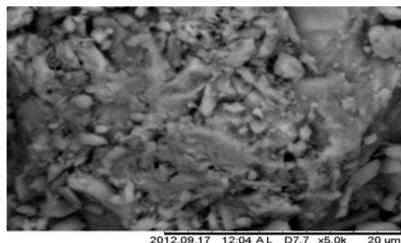


Рис. 2. ZnS (Cu 0,016 %)

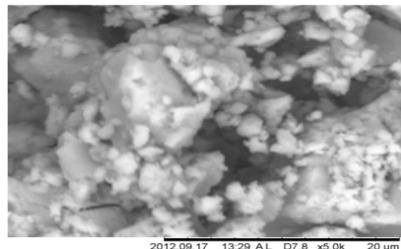


Рис. 3. ZnS (Cu 0.032 %)

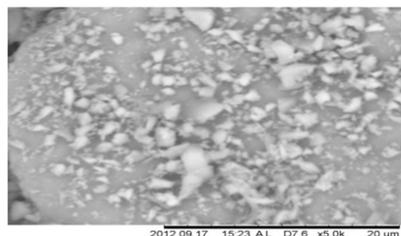
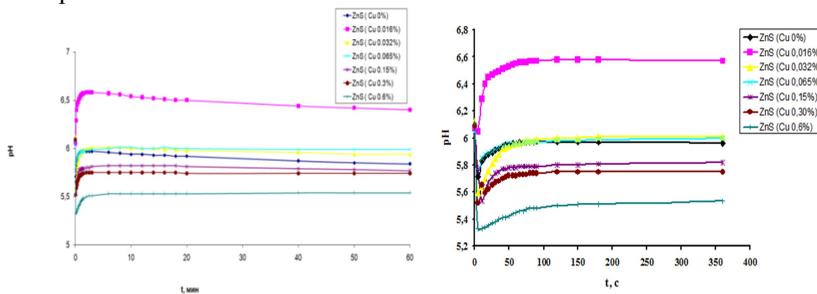


Рис. 4. ZnS (Cu 0.065 %)

Наиболее равномерное распределение частиц по размерам и наиболее тонкодисперсным является образец люминофора с содержанием 0.065 % меди. Самые крупные частицы имеет образец, не содержащий меди. Это, очевидно, связано с тем, что при восстановлении  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$  образуются коллоидные частицы  $\text{CuCl}$ , служащие центрами кристаллизации при осаждении  $\text{ZnS}$ , способствуя образованию большого количества мелкодисперсных частиц. Исследование кислотно-основных свойств проводили методом рН-метрии. В течение часа наблюдали изменение рН водной суспензии образцов люминофора. Из кинетических кривых, построенных в координатах  $\text{pH}_{\text{сусп}} = f(t)$ , можно делать заключение о величине рН изоионного состояния ( $\text{pH}_{\text{нис}}$ ), которая приблизительно определяется из равновесного значения кривой зависимости рН от времени.

По ходу кинетической кривой можно выделять значения pH суспензии после 5, 10, 15 с контакта образца с водой (pH<sub>5'', 10'', 15''</sub>), по величине которых судят о скорости изменения pH суспензий и в силе первичных льюисовских кислотных или основных центров на поверхности.



Спектрально-люминесцентные свойства образцов исследовали в исходном состоянии (порошке), помещая вещества между двумя кварцевыми стеклами. Спектры возбуждения и фотолюминесценции образцов измеряли на спектрофлуориметре CM 2203 (Solar, Беларусь). Проведенное исследование люминофоров ZnS:Cu,Cl показало, что положение максимума люминесценции зависит от содержания меди в образце. Для образца, содержащего 0,065 масс. % меди получена синезеленая люминесценция с  $\lambda_{1 \max} = 432$  нм и  $\lambda_{2 \max} = 474$  нм. Образец с содержанием меди 0,15 масс. % характеризуется зеленой люминесценцией ( $\lambda_{\max} = 490$  нм). Увеличение содержания меди до  $\geq 0,3$  масс. % не оказывает заметного влияния на спектр люминесценции, однако интенсивность люминесценции падает. Причиной снижения интенсивности люминесценции при содержании меди  $\geq 0,3$  масс. % может быть концентрационное тушение, а также уменьшение размеров частиц люминофоров.

Таким образом, морфология, кислотно-основное состояние поверхности и фотолюминесцентные характеристики реагируют на изменение содержания меди в люминофоре ZnS:Cu,Cl. Установлено, что введение меди способствует уменьшению размеров частиц.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.1644.

## Газофазный синтез тетрафторобромата бария из бромида бария

А.А. Пастухов, И.А. Курский, В.И. Соболев

*Научный руководитель – доцент, к.х.н., Р.В. Оствальд*

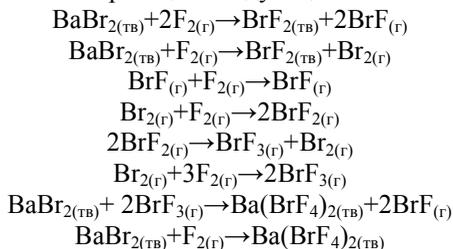
*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, pastuhov.a.a@mail.ru*

В настоящее время в области фторорганического синтеза все большее внимание ученых привлекает трифторид брома. Согласно исследованиям Ш. Розена [1], с его помощью можно осуществить множество интересных синтезов. С этой точки зрения перспективным является использование комплексных соединений трифторида брома и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов – тетрафтороброматов, поскольку они являются твердофазными аналогами  $\text{BrF}_3$  и проявляют более мягкие фторирующие свойства [1]. В частности тетрафторобромат бария применяется для вскрытия руд тугоплавких и благородных металлов, в создании высокочастотной оптики.

Целью данной работы являлось изучение процесса газофазного синтеза тетрафторобромата бария из бромида бария в потоке газообразного фтора как более экономичного и безопасного по сравнению с использованием жидкого  $\text{BrF}_3$  способа получения.

Вероятный механизм реакции следующий:



Синтез проводился в вертикальном реакторе, контроль и обработка результатов проводились при помощи программного комплекса <<Labview&Max>>.

Полученные термогравиметрические данные представлены на рисунке 1.

Как видно из приведенных кривых наблюдается образование продукта с массой, близкой к теоретически рассчитанной.

Продукты газофазного синтеза подвергались рентгенофазовому анализу, результаты которого в виде графика представлены.

В результате данного анализа в продуктах было выявлено значительное присутствие тетрафторобромата бария и в меньшей степени фторида бария.

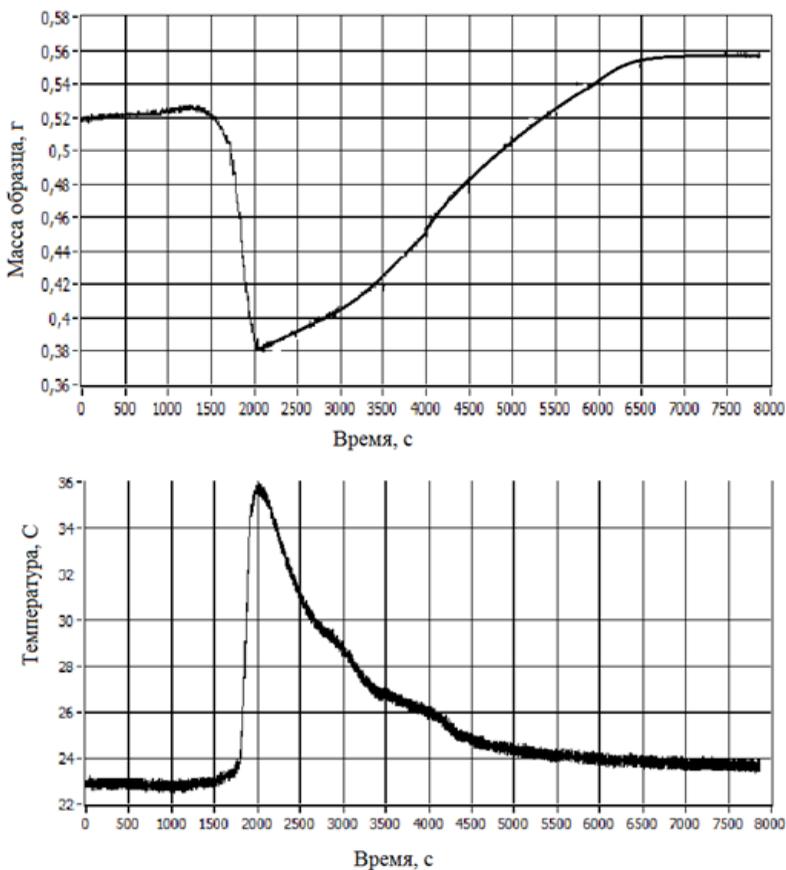


Рисунок 1. Кривые изменения массы образца от температуры во времени

Проведенные исследования дают объективное предположение о возможности получения тетрафторобромата бария в процессе газофазного синтеза из бромида бария.

#### Список литературы:

1. Rozen S. Attaching the Fluorine Atom to Organic Molecules Using  $\text{BrF}_3$  and Other Reagents Directly Derived from  $\text{F}_2$  //Accounts of chemical research.- 2005.- № 38.- С. 803-812

## Изучение кинетики взаимодействия тетрафторобромата калия с тетрабромметаном

А.А. Пастухов, И.А. Курский, В.И. Соболев

Научный руководитель — доцент, к.х.н., Р.В. Оствальд

Томский политехнический университет

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, [pastuhov.a.a@mail.ru](mailto:pastuhov.a.a@mail.ru)

Весьма интересным представляется процесс синтеза трифторбромметана с применением трифторида брома. Поскольку тетрафторбромат калия является более современным аналогом трифторида брома, то исследование описываемого в [1] процесса с использованием  $\text{KBrF}_4$  вместо  $\text{BrF}_3$  является перспективной задачей.

Трифторбромметан  $\text{CF}_3\text{Br}$  (хладон 13В1, Halon 1301, R13В1, галон 1301) применяется в качестве огнегасящего газа для объемного тушения пожаров, как исходное сырье для фторорганических синтезов, реагент для сухого травления при изготовлении СБИС и хладагент. Процесс фторирования тетрабромуглерода тетрафтороброматом калия описывается следующими уравнениями:

Основная реакция:



Побочные реакции:

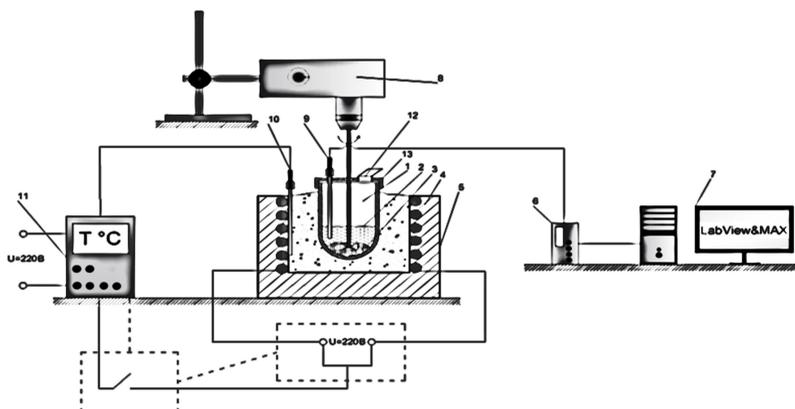
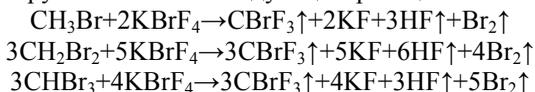


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки: 1 - реакционный сосуд; 2 - раствор органического соединения; 3 - тетрафторобромат калия; 4 - ТЭН; 5 - песчаная баня; 6 - вторичный преобразователь; 7 - ЭВМ; 8 - мешалка; 9 - термопара реакционной зоны; 10 - термопара обогрева; 11 - ПИД-регулятор

Так же в четырехбромистом углероде содержится до 2 % примесей бромзамещенного метана различной степени галогенированности, который реагирует с ТФБК по следующим реакциям:



Для определения кинетических параметров рассматриваемого процесса использовалась следующая методика:

- 1) В реакционный сосуд помещается навеска бромформа затем засыпается тетрафторобромат калия. Включается мешалка, для обеспечения максимальной полноты протекания реакции.
- 2) Непосредственные измерения и контроль параметров реакционной зоны с помощью автоматизированной системы управления.

Схема экспериментальной установки для исследования процесса синтеза хладона 13В1 представлена на рис. 1.

По экспериментальным данным была построена графическая зависимость в координатах  $\lg \frac{1}{\tau_a} - \frac{1}{T}$ , где  $\tau_a$  - время полупревращения (с),  $T$  – температура (К). По тангенсу наклона прямой линии можно определить значение кажущейся энергии активации: 13,07 кДж/моль.

Расчетное значение величины кажущейся энергии активации говорит о диффузионной области реагирования с соответствующими требованиями к интенсификации процесса. Предложена технологическая схема процесса синтеза хладона 13В1.

### Список литературы

1. Гудлицкий М. Химия органических соединений фтора. – М.: Госхимиздат, 1961.-372 с.

### Поверхностные явления в процессе десорбции аммиака из жидкости в поток газа

*М.Ш. Залилеев, Е.В. Подоппелов*

*Научный руководитель — д.т.н. А.В. Бальчугов  
ФГБОУ ВПО «Ангарская государственная техническая академия»  
г. Ангарск, ул. Чайковского, 60, uch\_sovet\_agta@mail.ru*

Поверхностные явления на границе раздела фаз весьма многочисленны и имеют место практически в каждом массообменном процессе. Если явлениям, обусловленным эффектом Марангони, и

другим поверхностным явлениям, посвящено довольно много работ [1], то явление конденсации пара на поверхности раздела и блокирование поверхности раздела пузырьками разных размеров изучено недостаточно хорошо.

Явление вскипания поверхности жидкой фазы с последующим блокированием поверхности раздела упоминалось только в работе [2]. Визуальное исследование этого эффекта является основной целью настоящих экспериментов по перегреву раствора аммиака в воде потоком пара. С этой целью изготовлена установка и разработана методика проведения эксперимента.

Схема экспериментальной установки (рис. 1.) состоит из парогенератора 1, массообменного аппарата 4 и абсорбера 6. Парогенератор 1 представляет собой утепленный куб со змеевиком 2, наполненный водой и установленный на горелку 3. Пройдя змеевик, уже перегретый пар, поступает в экспериментальный аппарат 4 и далее по медной трубе через клапан, предотвращающий попадание воды в систему, в циркуляционную трубу абсорбера 6 где полностью конденсируется. Вода в абсорбере непрерывно циркулирует из циркуляционной трубы в трубу, оснащенную рубашкой 7 (тепло из абсорбера непрерывно отводится и температура поддерживается постоянной), и обратно. Через штуцер 8 производится отбор проб.

Эксперимент проводился при постоянной температуре пара  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ , избыточном давлении  $0,04\text{ МПа}$ . Для проведения опыта использовался водный раствор аммиака концентрацией  $25\text{ \% об.}$  В момент подачи пара, после прохождения его в абсорбер, наблюдалось интенсивное массовое вскипание поверхностного слоя жидкости. Со временем

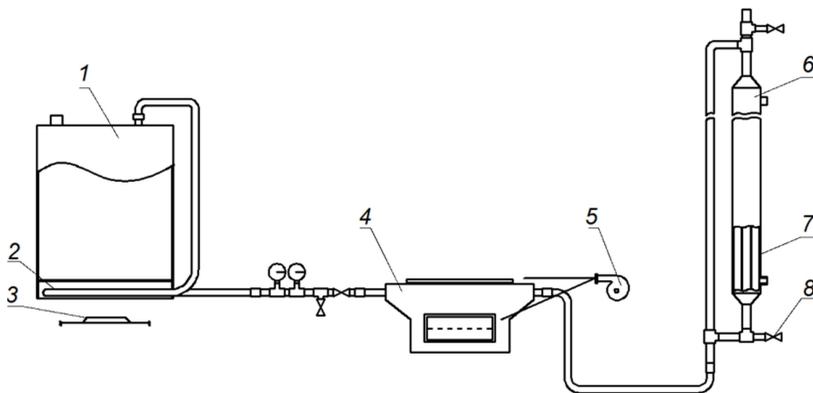


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

интенсивность кипения снижалась, что объясняется изменением температуры кипения раствора по мере уменьшения в нем концентрации аммиака. Во время кипения на поверхности образовывались пузыри диаметром от 1 до 30 мм.

Проведенный опыт свидетельствует о возможности блокирования границы раздела фаз пузырями, образующимися на поверхности при вскипании раствора. Таким образом, можно предположить, что теплообмен между паром и раствором аммиака в воде приводит к возникновению механизма, описанного в работе [2]. Механизм поверхностного вскипания имеет место, если градиент температур превышает некоторое критическое значение. Критический градиент температур между паром и жидкостью можно определить по уравнению из работы [2]:

$$\Delta T_{кр} = A(K_L M_L c)^{0,43} \left(\frac{a}{D}\right)^{0,215}$$

где  $A$  – коэффициент, зависящий от свойств жидкости;  $K_L$  – коэффициент теплоотдачи в жидкой фазе;  $M_L$  – мольная масса жидкости, кг/кмоль;  $D$  – коэффициент диффузии аммиака в жидкости, м<sup>2</sup>/с;  $a$  – коэффициент температуропроводности, м<sup>2</sup>/с;  $c$  – теплоемкость жидкости, Дж/(кг·град). Как правило, для парожидкостных смесей критический градиент температуры лежит в диапазоне 10-20 °С, а в нашем случае разность температур составляла 50 °С.

Таким образом, степень влияния эффекта блокирования поверхностного слоя пузырьками на интенсивность десорбции зависит от величины градиента температур пара и жидкости. Дополнительное сопротивление массопередаче, возникающее при блокировании поверхности, необходимо учитывать при моделировании и проектировании колонных массообменных аппаратов, предназначенных для десорбции газов из жидкостей в присутствии острого пара.

### Список литературы

1. Подоплелов Е.В. Получение 1,2-дихлорэтана способом жидкофазного хлорирования этилена с испарительным охлаждением. Диссертация канд. техн. наук. Ангарск: АГТА, 2006. 145 с.
2. Александров И.А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. М.: Химия, 1978. 280 с.

## Влияние проникающей гидроизоляции на коррозионную стойкость цементного камня

***Е.П. Помазкин, Ф.Л. Капустин, А.М. Спиридонова***

*Научный руководитель — д.т.н., Ф.Л. Капустин  
ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, pomazkin-urfu@mail.ru*

Как правило, здания и сооружения, возведенные из бетона и железобетона, в той или иной степени, подвергаются воздействию агрессивных сред, что сокращает срок их эксплуатации, увеличивает затраты на содержание и ремонт [1]. Поэтому работы, направленные на повышение стойкости бетонов к действию агрессивных сред является весьма актуальными.

Цель исследования – изучить влияние ГПКС на коррозионную стойкость цементного камня.

Для исследования использовали образцы-кубы цементного камня с размером ребра 20 мм, изготовленные из теста нормальной густоты и твердевшие в воде в течение 28 суток. Для их изготовления применяли портландцемент ЦЕМ I 42,5Н производства ЗАО «Невьянский цементник». В качестве ГПКС использовали материал «Пенетрон».

До испытания в агрессивных средах цементные образцы обрабатывали составом «Пенетрон», помещали в воздушно-влажные условия на 28 суток вместе с необработанными (контрольными) образцами, далее их погружали в агрессивные среды, а так же воду (нормальные условия), и испытывали через 28, 60 и 90 суток хранения, определи прочность и изменение фазового состава цементного камня с помощью рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического анализов (ДТА). Содержание этрингита оценивали по методике [2].

В качестве агрессивных сред использовали:

- 5 %-ный водный раствор NaCl для моделирования процессов хлоридной коррозии;
- 2 %-ный водный раствор MgSO<sub>4</sub> для моделирования сульфатной коррозии;
- многокомпонентная среда следующего химического состава, мг/дм<sup>3</sup>: 1500 – гидрокарбо-наты (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>); 500 – сульфаты (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>); 150 – хлориды (Cl<sup>-</sup>); 400 – кальций (Ca<sup>2+</sup>); 120 – магний (Mg<sup>2+</sup>); 200 – натрий (Na<sup>+</sup>) и калий (K<sup>+</sup>) для моделирования смешанных форм коррозии.

Установлено, что при хранении в воде в цементном камне, обработанном материалом «Пенетрон», по сравнению с контрольным образцом снижается количество Ca(OH)<sub>2</sub>, уменьшается интенсивность линий на рентгенограммах, с межплоскостными расстояниями (d, 10<sup>-10</sup>

<sup>10</sup>м: 4,93; 3,11; 2,63; 1,93) и площадь эндоэффекта в области 475-505 °С. Наблюдается образование CaCO<sub>3</sub>, о чем свидетельствует повышение интенсивности линий на рентгенограммах, с межплоскостными расстояниями (d, 10<sup>-10</sup>м: 3,87; 3,04; 2,28; 2,10) и появление эндотермического эффекта с температурой 767 °С, который соответствует декарбонизации кальцита.

Результаты химического анализа по определению содержания этtringита, в цементном камне показали, что увеличение количества этtringита в цементном камне зафиксировано при выдерживании образцов во всех трех агрессивных средах по сравнению с образцами, хранившимися в условиях нормального твердения. Однако, цементный камень, обработанный материалом «Пенетрон», характеризуется значительно меньшим количеством этtringита, чем контрольные образцы. Обработка цементного камня ГПКС «Пенетрон» приводит к замедлению коррозионных процессов, т.к. прочность обработанных образцов выше, чем у контрольных, после хранения во всех агрессивных средах.

Таким образом, нами установлено, что обработка цементного камня ГПКС «Пенетрон» приводит к образованию некоторого количества CaCO<sub>3</sub> и дополнительного количества этtringита, что препятствует проникновению агрессивной среды в цементный камень, снижает его реакционную способность при взаимодействии с агрессивными средами, а так же замедляет дальнейший рост кристаллов этtringита. Поэтому цементные образцы, подвергшиеся обработке гидроизоляционным составом, обладают большей прочностью, после хранения в агрессивных средах, чем контрольные. Следовательно, обработка цементного камня ГПКС является одним из перспективных направлений повышения коррозионной стойкости цементных бетонов.

### Список литературы

1. Розенталь Н.К. Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой проницаемости. М.: ФГУП ЦПП, 2006. 520 с.
2. Курбатова И.И. Современные методы химического анализа строительных материалов. М.: Стройиздат, 1972. 160 с.

## **Поиск и оценка возможности использования природного сырья для производства магнезиального цемента**

***А.Н. Постникова***

*Научный руководитель – к.т.н., доцент С.В. Эрдман*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Магнезиальные вяжущие имеют большие преимущества по сравнению с другими вяжущими материалами, так как требуют меньших энергетических затрат при их производстве, отличаются высокой скоростью набора прочности цементного камня и его коррозионной стойкостью. По сравнению с цементными системами, магнезиальные вяжущие обладают повышенной адгезией к органическим заполнителям природного и техногенного происхождения. Однако существенным недостатком таких материалов является их низкая водостойкость, что сдерживает области их применения. Другим существенным недостатком являются большие затраты энергии на обжиг магнезисодержащего сырья. Не следует недооценивать и склонность к растрескиванию в процессах гидратации и твердения цементов типа Сореля. Повышение водостойкости, снижение энергозатрат при производстве магнезиальных вяжущих веществ и разработка методов предотвращения трещинообразования магнезиального камня являются актуальными задачами современного строительного материаловедения.

Из-за небольшого количества месторождений магнезита и высоких затрат транспортировки, получение магнезиальных вяжущих веществ ограничено. Однако техногенные и природные некондиционные магнезисодержащие отходы в больших количествах накапливаются на горно-обогатительных комбинатах, предприятиях огнеупорного, металлургического производства, получения солей магнезия. Вследствие этого высокомагнезиальное и магнезиальносиликатное сырье исчисляется сотнями тысяч тонн, и количество его продолжает увеличиваться, что ведет к загрязнению окружающей среды и осложнению экологической обстановки в целом. Поэтому использование магнезиальных вяжущих веществ, позволяющих получать изделия с уникальными для строительных материалов свойствами, приобретает актуальность и востребованность в современных условиях.

Следует отметить, что природные отделочные материалы дефицитны и дорогостоящи. В связи с этим ведется поиск новых видов искусственных отделочных материалов, приближающихся по своим

прочностным, декоративным свойствам и художественной выразительности к лучшим видам природных отделочных материалов.

Разработка составов и технологии водостойких композиционных магнезиальных вяжущих на основе силикатов магния способствует решению проблемы получения качественных вяжущих и расширению номенклатуры строительных материалов, и вместе с этим улучшению экологической обстановки в регионах Российской Федерации.

Для исследования выбрана группа магнезиальных силикатов : диопсидовые породы, тремолитовые породы, серпентинитовые породы, цеолитовые породы.

Для оценки пригодности этих пород в технологии магнезиальных вяжущих была исследована гидравлическая активность. По гидравлической активности выбранные силикаты соответствуют величинам одного порядка, их можно отнести к активным, а численные значения гидравлической активности могут выполнять роль информативного параметра и служить физико-химическими критериями оценки пригодности силикатного сырья в технологии вяжущих. Результаты эксперимента представлены в таблице.

**Таблица**

Порода	Гидравлическая активность, мг/г добавки					
	По ГОСТ 25094-82		По поглощению из раствора		По методу М.И. Стрелкова	
	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>
Цеолитовая	185	100	175	174	300	320
Диопсидовая	175	175	180	185	360	380
Серпентинитовая	90	89	93	93	350	370
Тремолитовая	85	85	90	90	360	370

Анализ экспериментальных данных показал, силикатные материалы с гидравлической активностью более 150 мг/г могут быть рекомендованы в качестве компонентов для производства магнезиального цемента.

## Разработка грунтового слоя для каркасов зубных протезов на основе алюмооксидной керамики ВК 95-1

***О.А. Проскурдина<sup>2</sup>, Д.В. Проскурдин<sup>2</sup>***

*Научный руководитель — д.т.н, проф. В.И. Верещагин<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

<sup>2</sup>*Красноярский научный центр стоматологической реабилитации  
больных сахарным диабетом, denstom@list.ru*

Современная восстановительная стоматология располагает широкими возможностями для изготовления зубных протезов из различных материалов. Достоинства цельнокерамических реставраций, безусловно, превосходят над всеми остальными видами несъемных конструкций протезов. Основным требованием, предъявляемым к керамическому материалу для изготовления каркаса зубного протеза наряду с прочностью и биоэнергетичностью, является отсутствие усадки при его изготовлении [1, 2].

Целью данной работы являлось разработка грунтового слоя на цельнокерамические каркасы зубных протезов из алюмооксидной керамики ВК 95-1 с последующей облицовкой керамикой двух видов, выпускаемых для получения безметалловых каркасов вакуумным прессованием расплава: полевошпатная «IPS Empress Esthetic» и литий-дисиликатная «IPS e.max Press». Образцы с нанесенными покрытиями подвергали термической обработке в вакуумной печи при температурах: 900, 950, 1000, 1050, 1100 и 1150 °С. После обжига образцы оценивали визуально на наличие трещин, проводили расчет изменения площади нанесенной расплавленной керамики по поверхности образца с последующим изучением микротвердости поверхности покрытия. Для соответствия значений ТКЛР керамика была подобрана оптимальная добавка в виде 2,5 % В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, которую добавляли в виде порошка в керамику «IPS Empress Esthetic» и «IPS e.max Press». Полученными керамическими порошковыми композициями со всех сторон покрывали кубики размером 1,3 x 1,3 x 1,3 см и спекали при температурах 1100 и 1150 °С. Самые большие показатели микротвердости имели образцы с полевошпатной керамикой «IPS Empress Esthetic» при температуре 1150 °С и составляли 7,5 ± 0,4 гПа и с литий-дисиликатной керамикой «IPS e.max Press» при температуре 1000 и 1100 °С – 7,3 ± 0,3 гПа и 7,5 ± 0,4 гПа соответственно. Визуально наблюдающаяся сетка трещин на покрытии свидетельствовала о несоответствии ТКЛР керамики ВК 95-1 и покрытия. Экспериментальное определение температурного

коэффициента линейного расширения показало значительное несоответствие ТКЛР данных материалов (табл. 1).

**Таблица 1.** Значения коэффициентов линейного термического расширения (ТКЛР) керамики ВК 95-1, «IPS Empress Esthetic» и «IPS e.max Press» для различных интервалов температур

Интервал температур, $\Delta T$ , °C	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$ , °C <sup>-1</sup>		$\Delta\alpha$ , %	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$ , °C <sup>-1</sup>		$\Delta\alpha$ , %
	ВК 95-1	IPS Empress Esthetic		ВК 95-1	IPS e.max Press	
20-900	85	-	-	85	-	-
20-800	83	-	-	83	118,5	29,9
20-700	82,2	125,1	34,3	82,2	118,5	30,6
20-600	80	118	32,2	80	112	28,5
20-500	77,1	112,1	31,2	77,1	107,2	28,1
20-400	74	108	31,5	74	107	30,8
20-300	72	102	29,4	72	100	28

Пористая алюмооксидная керамика ВК 95-1, имеющая прочность при сжатии 80 МПа, при нанесении предложенного грунтового покрытия повышала свою прочность до 150 МПа с керамикой «IPS Empress Esthetic» + 2,5 % В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> и до 110 МПа с керамикой «IPS e.max Press» + 2,5 % В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>.

### Список литературы

1. Ввозная М.С. Вакуумноплотная алюмооксидная керамика с повышенными диэлектрическими свойствами. Дисс. ... канд.тех.наук., Томск: ТПУ, 2003. 158 с.
2. Алюмооксидная керамика ВК 95-1 – перспективный материал для керамических каркасов зубных протезов / В.И. Верецагин, О.А. Проскурдина, С.И. Старосветский // Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение. (КерамСиб-2011).- Новосибирск.-2011.-с. 44-45.

### Гидротермальный синтез наносоединения Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

<sup>1</sup> Б.З. Рзаев, <sup>1</sup> А.М. Караев, <sup>1</sup> А.Б. Рзаева

<sup>1</sup>Нахчыванское Отделение НАН Азербайджанской Республики  
Институт природных ресурсов

г. Нахчыван, пр. Г. Алиева, 35, e-mail: aliye.rzaeva@mail.ru

За последние два десятилетия, многие методы были использованы для подготовки Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, включая термическое разложение, солвотермию

реакции, микроволновую печь раздражения, испарения в вакууме и другие химические реакции.

В этой работе для получения наночастиц  $Sb_2S_3$  как сульфидизирующий реагент использован раствор серы в этилендиаминах. 1,0025 г соли калийантимонилтарtrat (в составе содержится 0,3648 г Sb) растворяется в 15 мл этиленгликоле. Раствор переносится в экспериментальный сосуд и добавляется 0,1440 г серы, растворенного в этилендиаминах. pH раствора регулируется  $\sim 11$ . Экспериментальный сосуд устанавливается в тефлонный кювет, плотно закрывается и помещается в микроволновый электрический нагреватель Speedwave four BERGHOF (Германия). Проба при 160 °C температуре сохраняется 12 – 14 часов. После окончания процесса осадок отфильтруется через стеклянный фильтр. Осадок промывается разбавленной соляной кислотой, затем ультрачистой водой. Наконец осадок промывается этиловым спиртом и высушивается при 60 – 70 °C температуре в вакууме. Эксперименты были проведены с химически чистыми реагентами. Выход  $Sb_2S_3$  составляет 92 – 94 %. Фазовый состав (в соотношении Sb:S) и емкость теплоты образования установлены в приборе Fascinating Flexibility in thermal Analysis STA 449F3 (Германия). Кристаллическая структура  $Sb_2S_3$  установлена РФА (ДРОН-3  $CuK\alpha$ . Россия) снятием рентгенограммы. Морфология пробы изучена электронным микроскопом TM-3000 Hitachi (Япония). Снимки были сняты высокочувствительным DESKOPT-ом. Ширина запрещенной зоны  $Sb_2S_3$  была вычислена на основе спектра поглощения снятого спиртового дисперсного раствора  $Sb_2S_3$  на спектрофотометре – U-5100-Hitachi (Япония).

Известно, что состав ряда халькогенидов в зависимости от получения их в водной или в органической средах отвечают разной стехиометрии. Для уточнения этого синтезированная проба подвергается термическому анализу на приборе Fascinating Flexibility in thermal Analysis STA 449F3. Вычисления по полученному графику показали, что массовое соотношение сурьмы к сере составляет 71,7231:28,2768. А это соответствует составу пробы к формуле  $Sb_2S_3$ .

Изучено влияние температуры на образование, рост и формирование наностержней  $Sb_2S_3$ , полученной солватотермальным методом, и сняты виды наностержней (электронный микроскоп TM-3000 Hitachi).

В области 20  $\mu m$  увеличения хорошо видны форма и размеры наностержней. Длина наностержней  $Sb_2S_3$  составляет 5 – 10  $\mu m$ , а ширина 5 – 500 нм. Поверхность наностержней гладкая, чистая и часть

аморфной фазы (облака) отсутствуют. Полученные при 140 °С температуре наностержни имеют форму призмы.

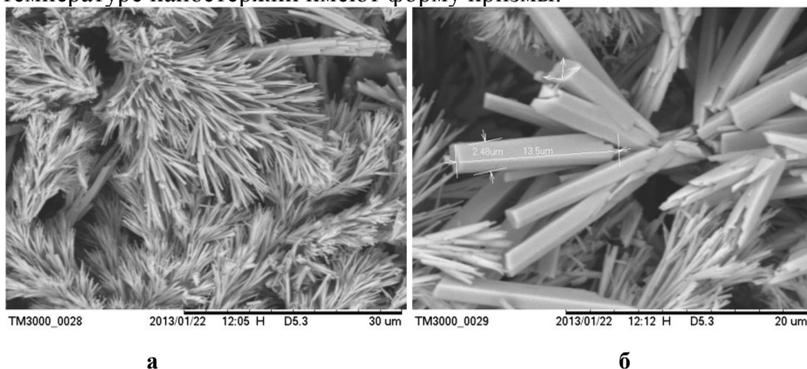


Рис. Наностержни  $Sb_2S_3$ , полученные при 140 °С температуре в течение 10 часов: а) увеличение 30 μм, б) увеличение 20 μм

Приготовлен  $5,88 \cdot 10^{-4}$  концентрации раствор наносоединения  $Sb_2S_3$  в этиловом спирте и сняты спектры поглощения в спектрометре U-5100 Hitochi. В спектре поглощения при 210 нм имеется один максимум. Для вычисления ширины запрещенной зоны построена зависимость  $(ah\nu)^2 \sim f(h\nu)$  по относительной единице. Вычисление по известному уравнению было установлено, что ширина запрещенной зоны  $E_g^0 = 2,16$  эв. А это показывает, что наностержни сульфида сурьмы являются полупроводниковым материалом.

Снята рентгенограмма (ДРОН-3 Cu  $K\alpha$ ) сульфида сурьмы, полученной по вышеописанной методике, и на основе рентгенограммы построена штрихдиаграмма. Параметры решетки наносоединений  $Sb_2S_3$ ,  $a = 1,124$  нм,  $b = 1,126$  нм,  $c = 0,3821$  нм и кристаллизуется в орторомбической сингонии. Имеющиеся в рентгенограмме пики, соответствующие интенсивности максимумов, хорошо согласуются с данными, имеющими в литературе (JCPDS 2-403).

## Влияние концентрации ацетата натрия на электрохимическое окисление меди переменным током

**И.В. Рыбалко**

*Научный руководитель — к.х.н., доцент Д.А. Горлушко*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, rybivan@sibmail.com*

В настоящее время нанопорошки находят большое применение в различных областях промышленности – от производства катализаторов и керамики до радиоэлектроники. В частности, нанодисперсные оксиды меди используются как катализаторы, пигменты, добавки к стёклам для придания цвета и микроудобрения.

Существует множество способов получения нанопорошков оксидов меди: осаждение из растворов, золь-гель метод, анодно-искровое осаждение, обработка порошка меди паро-аммиачно-кислородной смесью, взаимодействие солей меди с органическими растворителем и др. Электрохимический способ с использованием переменного тока промышленной частоты является одним из перспективных. Его преимущества в том, что оксид металла получается чистым и с достаточно развитой удельной поверхностью. Также данный метод отличается экологичностью и безотходностью [1].

Установлено, что скорость окисления, размер частиц и характеристика пористой структуры материалов при проведении процесса на переменном токе обеспечиваются заданными параметрами электролиза (плотностью переменного тока, температурой процесса, составом и концентрацией электролита) и режимами последующей обработки [2].

В данной работе проводилось исследование влияния концентрации ацетата натрия на скорость разрушения меди. Процесс проводился при постоянной температуре 90 °С, плотности тока 1 А/см<sup>2</sup> и концентрациях электролита от 3 до 25 % масс. по методике, изложенной в [3]. Полученные результаты представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Зависимость скорости разрушения меди от концентрации ацетата натрия

Концентрация CH <sub>3</sub> COONa, %	3	5	10	15	20	25
Скорость разрушения, г/(см <sup>2</sup> ·ч)	0,0356	0,0201	0,0062	0,00393	0,00225	0,00154

По данным таблицы 1 была построена зависимость скорости разрушения меди от концентрации электролита, представленная на рис. 1.

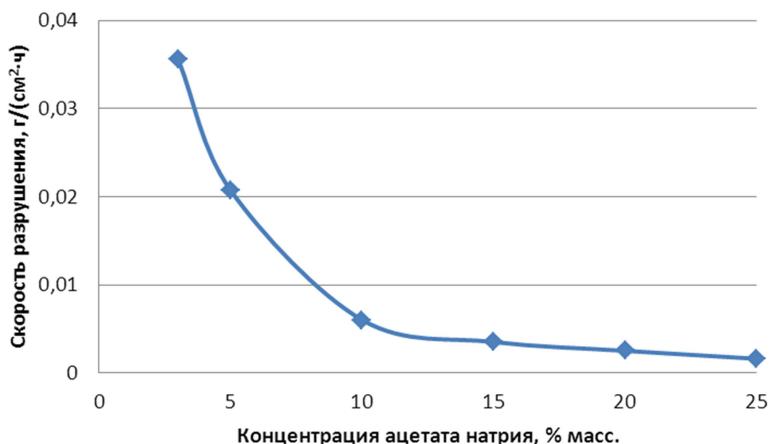


Рис. 1. Зависимость скорости разрушения меди от концентрации ацетата натрия

На основании полученных результатов сделан вывод, что при повышении концентрации электролита ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) скорость разрушения меди понижается. Наибольшая скорость разрушения и, соответственно, наибольшая скорость образования оксидов меди достигается при концентрации ацетата натрия 3 %. Подобная зависимость наблюдалась для меди в растворах хлорида калия и хлорида натрия [4], а также для олова в растворах ацетата натрия [5].

### Список литературы:

1. Коробочкин В.В. Процессы получения нанодispersных оксидов с использованием электрохимического окисления металлов при действии переменного тока. Томский политехнический университет. Томск 2004. – 273 с.
2. Озеров А.М. Нестационарный электролиз / А.М. Озеров. – Волгоград: Нижне-Волж. из-во, 1972. – 160 с.
3. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Определение количества окисленных титана, кадмия и меди при электролизе на переменном токе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. № 6. Т. 71. С. 20–23.
4. Андреева С.В., Лежнина М.И. Электрохимическое окисление меди под действием переменного тока промышленной частоты // Химия и химическая технология в XXI веке: в 2 т., Томск, 14-17 Мая 2012. - Томск: ТПУ, 2012 - Т. 1 - С. 8-10.
5. Бочкарева В.В., Балмашинов М.А., Горлушко Д.А., Коробочкин В.В. Влияние параметров процесса на скорость электрохимического окисления металлического олова с помощью переменного тока // Материалы 1-й Международной Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии, 26-29 Апреля 2011. - Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2011 - С. 37-40.

**Морфология и кислотно-основные свойства поверхности ZnS – люминофоров, капсулированных оксидными пленками в плазме*****И.В. Савина<sup>1</sup>, Л.А. Селюнина<sup>1</sup>, К.А. Огурцов<sup>2</sup>, А.А. Ерузин<sup>2</sup>****Научные руководители – к.х.н., Т.С. Минакова, к.х.н. М.М. Сычев<sup>2</sup>*<sup>1</sup>*Томский государственный университет**634050 Томск, Россия, пр. Ленина, 36*<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)**190013 Санкт-Петербург, Россия, Московский проспект, 26*

Несмотря на широкое использование цинксульфидных люминофоров и, в частности, электролюминофоров на основе ZnS, проблема повышения их яркости продолжает оставаться актуальной. В связи с этим в данной работе объектом исследования явился промышленный электролюминофор «Э-455-115(220)» (Zn:Cu,Cl), изготовленный в НПФ «Люминофор» (г. Ставрополь), и образцы этого люминофора, капсулированные плазменным методом оксидами ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO с избытком или недостатком кислорода, с разным временем обработки в плазме. Плазмохимическое модифицирование ЭЛФ в низкотемпературной газоразрядной плазме осуществлялось с помощью установки ННВ-6.6И1 (Булат) в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) [1].

Для исследования были взяты следующие образцы:

(1) Э-455, исходный; (2) Э- 455, капс. ZrO<sub>2</sub> (1 : 1,6) – 1,5 мин.; (3) Э-455, капс. ZrO<sub>2</sub> (1 : 2) 1,5 мин.; (4) Э-455 капс. ZrO<sub>2</sub> (1 : 1,8) – 5 мин.; (5) Э-455, капс. ZrO<sub>2</sub> (1 : 1,8) 10 мин.; (6) Э- 455 капс. TiO<sub>2</sub> (1 : 1,6) 1,5 мин.; (7) Э-455, капс. TiO<sub>2</sub> (1 : 2) 1,5 мин.; (8) Э-455 капс. MgO (1 : 1) 3 мин.

При изучении морфологии поверхности и размеров частиц исследуемых порошков нами был использован растровый электронный микроскоп Hitachi TM 3000. Диапазон размеров частиц составляет примерно от 4,11 до 30 микрон, с преобладанием мелких частиц. Морфология образцов четко выражена: имеются кристаллы, как определенной формы, так и незакономерные сростки кристаллов. Кристаллы представляют собой округлые и многогранные формы. Модифицирование поверхности исходного образца различными оксидами не приводят к резкому изменению размеров частиц в исследуемых порошках. Вместе с тем облик кристаллов принимает более округлый или оплавленный вид, что является следствием равномерного распределения оксидов металла по поверхности частиц.

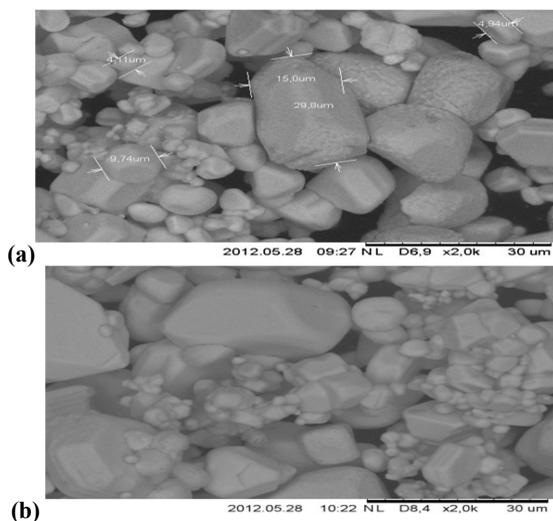


Рисунок 1. Электронные микрофотографии поверхности образцов: а – Э-455 исходный, б – Э-455 с пленкой MgO

О состоянии поверхности люминофоров судили по изменению кислотно-основных свойств их поверхности, используя методы рН-метрии и адсорбции индикаторов Гаммета [2]. Экспериментальные данные представлялись в виде зависимости  $pH_{\text{сusp}} = f(t)$ . Кривые имеют разно выпуклый характер относительно оси времени, что указывает на разную силу люисовских и бренстедовских центров на поверхности изучаемых люминофоров. Установившееся значение рН суспензии во времени принимали за рН изоионного состояния ( $pH_{\text{инс}}$ ) люминофора.

Анализ спектров РЦА, полученных индикаторным методом для всех изученных образцов, свидетельствует о присутствии на поверхности образцов различных энергетических групп центров и позволяет сделать вывод о преобладании центров кислотного типа для исходного образца люминофора и капсулированного пленками  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , и центров основного типа – для образца Э-455 капс. MgO (1 : 1) 3 мин. Об этом же свидетельствуют и данные рН-метрии.

Таким образом, изменение кислотно-основных свойств образцов люминофоров, подвергнутых плазмохимическому модифицированию является, с одной стороны, результатом обработки в плазме, приводящее к образованию поверхностных дефектов (вакансий цинка и серы), а с другой стороны, вследствие возникновения оксидных покрытий. Заметим, что  $pH_{\text{инс}}$   $ZrO_2$  равен 6.6,  $TiO_2$  – 6.7, MgO – 10.6. Следует

ожидать изменения и оптических свойств исследованных люминофоров, что особенно важно.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.1644.

### Список литературы

1. К.А. Огурцов, М.М. Сычев, В.В. Бахметьев, Т.С. Минакова, Н.С. Стрига, А.А. Ерузин, И.Л. Гринштейн, А.В. Хрипун, А.С. Земляникина. // Журн. прикл. Химии. 2012. Т. 85. № 12. С. 1957–1963.
2. Т.С. Минакова. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. Томск.: ТГУ, 2007. 284 с.

### Определение рентгенографических характеристик сложного висмутита

***А. Сальжанова, А.Т. Кездикбаева, А.Т. Дюсекеева, З.М. Шарипова, К.М. Мамраева, Г.Т. Кокибасова***

*Научный руководитель – к.х.н. Кездикбаева А.Т.*

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова  
100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28, aseki\_k@mail.ru*

Возможность широкого использования сверхпрочных, тугоплавких составов, обладающих ценными физико-химическими свойствами, на основе оксидов висмута (III), щелочноземельного и редкоземельного элемента, обуславливает неослабевающий интерес к их исследованию. В литературе практически отсутствуют сведения о фазовых равновесиях в системах с участием вышеперечисленных веществ. Именно этим определен выбор объекта данного исследования – висмутита диспрозия-бария  $DyBaBiO_4$ .

В настоящей работе приведены результаты твердофазного синтеза и рентгенографического анализа нового сложного висмутита диспрозия и бария. Синтез проводили высокотемпературным способом твердофазного взаимодействия стехиометрических количеств оксида висмута (III) (марки «х.ч»), карбоната бария (марки «ч.д.а»), оксида диспрозия (марки «ос.ч.») [1]. Смесь исходных компонентов тщательно перемешивали и перетирали в агатовой ступке и помещали в алундовый тигель. Термообработку смеси проводили на воздухе в селитовой печи в 3 этапа. Первый этап – для разложения карбоната бария при 600 °С в течение 14 часов. Второй этап – при температуре 800 °С в течение 16 часов. Данная температура взята из условий Таммана (второй компонент  $Bi_2O_3$  отжигается, не доходя до температуры плавления). Третий этап при температуре 1300 °С в течение 12 часов до полного взаимодействия исходных компонентов.

После каждого этапа смесь тщательного перемешивали и перетирали, образец охлаждался в режиме остывающей печи.

Рентгеновскую съемку образца осуществляли на дифрактометре ДРОН-2,0 ( $\text{CuK}_\alpha$  – излучение). Дифрактограммы порошка нового висмутита индицировали методом гомологии [2]. Корректность индицирования подтверждена хорошим совпадением экспериментальных и расчетных значений обратного квадрата межплоскостного расстояния  $10^4/d^2$  и согласованностью рентгеновской  $\rho_{\text{рент.}}$  и пикнометрической  $\rho_{\text{пикн.}}$  плотностей.

**Табл. Индицирование рентгенограммы порошка состава  $\text{DyBaBiO}_4$**

$I/I_0$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2$ эксп	hkl	$10^4/d^2$ теор
7	4,2578	552	211	544
10	3,1601	1001	311	997
100	3,0291	1090	222	1088
25	2,1410	2182	422	2176
8	1,9199	2713	521	2720
34	1,7476	3274	600	3264
3	1,6460	3691	621	3717
6	1,6208	3807	541	3808
2	1,5459	4184	631	4171
14	1,5148	4358	444	4352
1	1,4284	4901	721	4896
5	1,2377	6528	660	6528

По результатам индицирования определено, что соединение кристаллизуется в кубической объемноцентрированной решетке со следующими параметрами элементарной ячейки:  $a = 10,50 \text{ Å}$ ;  $V_{\text{эл.яч.}} = 72,4 \text{ Å}^3$ ;  $Z = 16$ ;  $\rho_{\text{рент.}} = 13,11$ ;  $\rho_{\text{пикн.}} = 13,05 \pm 0,08 \text{ г/см}^3$  (где  $V_{\text{эл.яч.}}$  – объем элементарной ячейки,  $Z$  – число формульных единиц).

Плотность висмутита измеряли по 5 раз по методике [3] в стеклянном пикнометре объемом 1 мл. В качестве индифферентной жидкости выбран толуол.

Таким образом, доказано существование поликристаллической фазы состава  $\text{DyBaBiO}_4$ , определены параметры элементарной ячейки. Значения экспериментальной и рентгеновской плотностей совпадают в достаточной степени, что позволяет говорить о достоверности данных рентгенофазового анализа.

### Список литературы

1. Кездикбаева А.Т. Дисс. ... канд. хим. наук. Караганда: Карагандинский государственный университет, 2010. 110 с.

2. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. – М.: МГУ. – 1991. – С. 69.
3. Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959. – 191 с.

### **Изучение процесса кристаллизации из модельного раствора плазмы крови человека**

**А.А. Солодянкина, О.А. Голованова**

*Научный руководитель – д. г.-м. н., О.А. Голованова  
ФГБОУ ВПО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского»,  
a.a.solodyankina@chemomsu.ru*

Процессы кристаллизации малорастворимых соединений всегда привлекали внимание исследователей. Интерес вызван тем, что данные соединения входят в состав патогенных минералов и являются болезнями организма человека, а также находят применение при синтезе перспективных биоматериалов.

Известно, что вторым по распространенности среди склеротических поражений артериальных сосудов является артериосклероз [1]. Это заболевание связано с формированием отложений солей кальция в сосудах. Таким образом, изучение кристаллизации малорастворимых соединений в организме человека с целью профилактики и предотвращения заболеваний является перспективным направлением исследований.

Цель работы – исследование характера кристаллизации из растворов, моделирующих состав плазмы крови человека, в условиях, близких к физиологическим.

Известно, что на долю плазмы приходится около 55 % от объема крови. Плазма крови содержит 90-92 % воды и 8-10 % сухого вещества, главным образом, белков и солей [2]. Среди растворенных в плазме веществ – низкомолекулярные органические соединения (мочевина, мочевая кислота, аминокислоты и т.д.); большие и очень сложные по структуре молекулы белков; частично ионизированные неорганические соли.

Для изучения кристаллизации раствора, моделирующего состав плазмы крови, были приготовлены несколько растворов с различным исходным пересыщением. Корректировку pH до физиологического значения проводили путем добавления 30 %-ного раствора NaOH или HCl (конц.). При определении периодов индукции был использован визуальный метод. Кинетику кристаллизации исследовали кондуктометрическим и фотометрическим методами.

Потенциометрическим методом определяли остаточную концентрацию ионов кальция. С помощью оптической микроскопии определяли тип микрокристаллизации исследуемых растворов.

Анализ полученных результатов показал, что pH в момент сливания исходных растворов уменьшается по мере увеличения степени пересыщения модельного раствора, что связано, по нашему мнению, с выпадением осадка и уменьшением содержания ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе. На полученных кинетических кривых можно выделить три участка с разным характером изменения pH: пересыщения 3-15, пересыщения 15-30 и пересыщения 30-90.

Аналогичные закономерности получены при изучении влияния пересыщения на исследуемые растворы кондуктометрическим и фотометрическим методом (рис. 1).

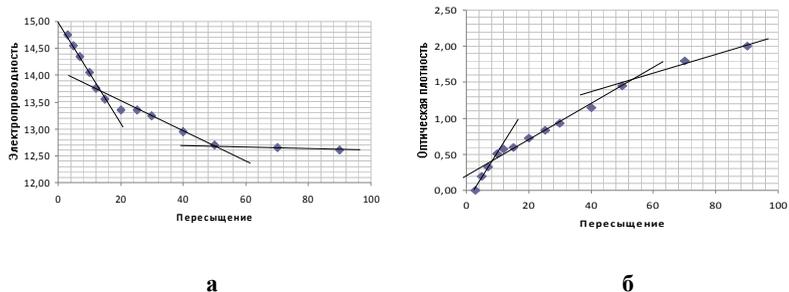


Рис. 1. Зависимость электропроводности (а) и оптической плотности (б) от степени пересыщения системы

Результаты оптической микроскопии подтверждают вышеприведенные данные. При увеличении пересыщения на микрофотографиях наблюдается слипание частиц, что характерно при преобладании процессов агрегации (рис. 2).

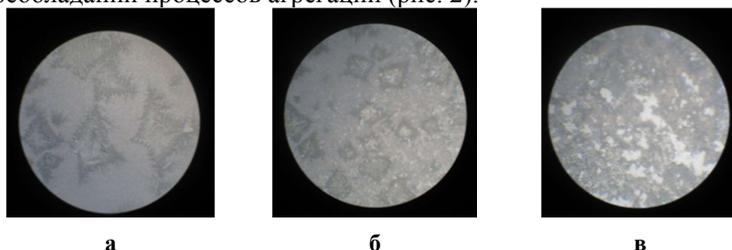


Рис. 2. Результаты оптической микроскопии (а- пересыщение 5, б- пересыщение 20, в- пересыщение 40)

Таким образом, в ходе проведенного исследования установлены: зависимость рН, электропроводности и оптической плотности модельных растворов от степени пересыщения системы; типы микрокристаллизации модельных растворов плазмы крови; рассчитан порядок и константы кристаллизации малорастворимых соединений.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 12-03-98011-р\_сибирь\_a).

### Список литературы

1. <http://www.who.int/ru/index.html>
2. Физиология человека. Под ред. Покровского В.М., Коротько Г.Ф. Москва: Медицина, 1997. Т. 1, 448 с.

### Разработка технологии переработки пылевидных отходов на примере золошлаков и пиритного огарка

***А.А. Стрельцова, А.П. Полторанина***

*Научные руководители – к.т.н. И.В. Фролова, к.т.н. В.В. Тихонов  
Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, tichonovtpu@tpu.ru*

Отвалы большинства производств можно отнести к техногенным месторождениям сложного комплексного состава, так как они сформированы скоплениями минеральных веществ, представляющими собой отходы горных, обогатительных («хвосты» обогащения), металлургических и других производств и пригодные по количеству и качеству для промышленного использования. Такое использование с экономической пользой становится возможным при развитии соответствующей технологии его переработки и изменения экономических условий.

В результате анализа информационных источников установлено, что для переработки техногенных месторождений необходим комплексный подход с привлечением достижений в различных областях переработки сырья и продуктов.

Для переработки отходов могут быть применены: механоактивация; кучное выщелачивание для извлечения цветных, благородных и редкоземельных металлов и другие гидрометаллургические приёмы; электрохимическое селективное выделение элементов; самораспространяющийся высокотемпературный синтез и другие.

Для начала работ в этом направлении были выбраны доступные крупнотоннажные объекты исследований:

- - золы от сжигания энергетических углей Кузнецкого бассейна на ТЭЦ г. Северск и ГРЭС-2 г. Томск;
- - лежалый пиритный огарок Республики Казахстан, Мангистауская область, г. Актау (Шевченко), отходы Серноокислотного завода.

Золы от сжигания углей практически не используются и складываются в городской черте. Только от ГРЭС-2 накоплено золошлаковых отходов: на старом золоотвале 450 тыс. тонн на площади 35,8 га; и на новом золоотвале 1251 тыс. тонн на площади в 60,9 га.

Состав золошлаковых отходов от сжигания энергетических углей Кузнецкого бассейна[1], в %: диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ) 60,2; оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 21; триоксид железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 8,3; оксид железа ( $\text{FeO}$ ) 1,1; оксид кальция ( $\text{CaO}$ ) 3,3; оксид магния ( $\text{MgO}$ ) 1,5; диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) 0,8; оксид натрия ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) 0,8; оксид калия ( $\text{K}_2\text{O}$ ) 2,1; серный ангидрид ( $\text{SO}_3$ ) 0,2; оксид фосфора ( $\text{P}_2\text{O}_3$ ) 0,4; оксид марганца ( $\text{MnO}$ ) 0,3.

Химический состав золы соответствует составу монтмориллонитовых глин, которые, вероятно, сопутствовали процессам образования углей разрабатываемых месторождений.

Точных данных по пиритному огарку нет. Предположительно объёмы пиритного огарка составляют 48ч52 млн. тонн в хвостохранилище Кошкар-Ата, общим объёмом хранения 105 млн. тонн отходов и площадью 66 квадратных километра [2].

Состав отходов, в %: триоксид железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 59,7; диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ) 19,1; оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 5,7; оксид кальция ( $\text{CaO}$ ) 1,0; оксид магния ( $\text{MgO}$ ) 0,3; сера (S) 4,5; углерод (C) 1,4; прочие 8,3.

Кроме основных элементов, определяемых общим химическим анализом, достоверно известно, что золошлаковые отвалы содержат в составе редкоземельные металлы в количествах представляющих интерес к их извлечению. Точное реальное содержание РЗМ в золошлаковых отвалах ещё предстоит определить. Пиритный огарок содержит в себе золото, серебро, медь, цинк и другие элементы.

Исследованный химический состав обоих отходов подтверждает многокомпонентность состава и необходимость комплексного подхода к разработке технологии.

При разработке концепции технологий переработки отходов было выявлено основное общее и ключевое, на наш взгляд, для пиритного огарка и золошлаковых отходов свойство, препятствующее их активному использованию – мелкодисперсный, пылевидный состав отходов.

Были проведены работы по исследованию возможности гранулирования обоих отходов с целью придания им технологичности.

К дальнейшей разработке приняты два основных способа гранулирования: в смесителе-грануляторе и в тарельчатом грануляторе. Получены гранулы в первом случае с размерами от 0,8 до 3 мм, во втором случае, от 5 до 18 мм.

Таким образом, в работе исследован химический и гранулометрический состав исследуемых материалов, подобраны связующие и способы гранулирования и проведены исследования по получению лабораторных партий для отработки дальнейших этапов технологии.

### Список литературы

1. Состав и свойства золы и шлака ТЭС. Справочное пособие // под ред. В.А. Мелентьева. – Л.: Энергоатомиздат, 1985, 288 с.
2. <http://www.aktau-business.com/2012/07/13/slushaniya.html>

### Гидравлические магнезиальные вяжущие

*А.В. Сухушина*

*Научный руководитель: Митина Н.А., к.т.н., доцент  
Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, [sukhusshinaav@tpu.ru](mailto:sukhusshinaav@tpu.ru)*

Магнезиальный цемент – это строительный вяжущий материал, в состав которого входит оксид магния, затворяемый хлоридами или сульфатами магния. При затворении водным раствором хлорида магния состав содержит 62-67 % MgO и 33-38 % MgCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O, а при затворении раствором сульфата магния состав содержит 80-84 % MgO и 16-20 % MgSO<sub>4</sub>. При отклонении от этих соотношений прочность изделий падает.

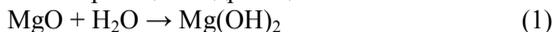
Материалы на основе магнезиального вяжущего обладают высокими прочностными характеристиками, приближающимися по своим значениям к природным материалам. Но в отличие от природных материалов, магнезиальный цемент имеет аномально высокие показатели по прочности на растяжение и изгиб (до 20 МПа и выше), что связано с особенностями затвердевшего магнезита, в котором присутствуют кристаллизующиеся в виде волокон оксихлориды магния. Так как магнезиальный цемент относится к группе воздушных вяжущих веществ, то его главным недостатком является низкая водостойкость, которая оценивается коэффициентом

водостойкости в пределах 0,1-0,3. И поэтому их использование в строительстве ограничено.

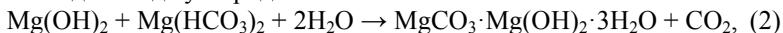
Низкая водостойкость изделий из магнезиального вяжущего объясняется присутствием в конечных продуктах веществ, которые способны растворяться в воде. Это такие вещества как тригидроксихлорид ( $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) или тригидроксисульфат ( $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) магнезия. Следовательно для того чтобы перевести магнезиальный цемент в группу гидравлически вяжущих веществ нужно подобрать такой затворитель, который был бы активен по отношению к  $\text{MgO}$  и образовывал бы продукты гидратации не растворимые в воде, сохраняя при этом высокую прочность изделий.

В ходе проведения предварительных экспериментов было установлено, что в качестве жидкости затворения наиболее целесообразно использовать водный раствор бикарбоната магнезия  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  при следующем соотношении: каустический магнезит – 60-75 %, водный раствор  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  – 25-40 %.

При взаимодействии каустического магнезита с водным раствором бикарбоната магнезия протекает реакция гидратации:



Образовавшийся гидроксид магнезия далее взаимодействует с бикарбонатом магнезия с образованием гидрата гидроксикарбоната магнезия и диоксида углерода:



полученный в результате реакции (2) диоксид углерода вступает во взаимодействие с избытком гидроксида магнезия, образуя вторичный бикарбонат магнезия:



Вторичный бикарбонат магнезия вновь взаимодействует с гидроксидом магнезия по реакции (2) с образованием новой порции гидрата гидроксокарбоната магнезия, который вместе с гидроксидом магнезия образует первичные продукты гидратации магнезиального цемента, обеспечивающих его твердение в процессе перекристаллизации первичных коллоидных продуктов в кристаллическое состояние.

В результате протекания указанных реакций в образовавшихся продуктах гидратации вяжущего отсутствуют растворимые в воде соединения. Что позволяет нам говорить о повышенной водостойкости цементного камня.

Коэффициент водостойкости, определенный по отношению прочности при сжатии образцов в водонасыщенном состоянии к прочности образцов, твердевших на воздухе, имеет значение 1,1-1,4.

Следовательно, полученное магнезиальное вяжущее в совокупности с раствором бикарбоната магния способно набирать прочность и эксплуатироваться на воздухе, в воздушно-влажных условиях, а также в воде.

Состав цементного камня на основе каустического магнезита, затворенного раствором бикарбоната магния подтверждается результатами термического анализа и рентгенофазового анализа, которые устанавливают наличие основных кристаллических фаз в затвердевшем магнезиальном цементе, таких как гидроксид магния, тригидрокарбонат магния и карбонат магния.

### **Список литературы**

1. Лотов В.А., Митина Н.А. Получение водостойкого магнезиального вяжущего. // Техника и технология силикатов, 2010 - т. 17, - № 3. - с. 19-22.

### **Исследование процессов формирования эмалевого покрытия на стадии сушки шликера**

***О.Л. Парамонова, И.С. Точилова***

*Научный руководитель — профессор, д.т.н. В.А. Дерябин  
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19  
ИММm, ТС, irina\_s\_g87@mail.ru*

Целью работы является исследование процессов формирования эмалевого покрытия на стадии сушки шликера. В процессе сушки шликера испаряется свободная вода, формируются и постепенно испаряются капиллярные мениски между твердыми частицами. При испарения воды увеличивается концентрация солей, преимущественно в поверхностных слоях. По мере удаления воды непластичные частицы (фритта, кварцевый песок и частицы глины) сближаются, что выражается в усадке и формировании воздушных пустот. В результате жидкая фаза остается только на контактах частиц. Жидкая фаза образует вогнутые жидкие мениски, втягивающие твердые частицы. Эти процессы требуют очень точного соблюдения технологических параметров: влажности, зернистости и т.д. Возникающие на контактах твердых частиц вогнутые капиллярные перешейки вызывают сближение твердых поверхностей. При сушке частицы фритты стягиваются капиллярными мостиками друг с другом и с поверхностью изделия, и формируется бисквит. Так как роль капиллярных сил в процессе эмалирования существенна, то возникает

необходимость их исследования. Капиллярно-кристаллизационные явления достаточно хорошо изучены применительно к увлажнению стекольной шихты [1, 2]. Особенности капиллярного взаимодействия применительно к процессам сушки эмалевого шликера практически не изучались. Между тем, имеющиеся представления о влиянии капельной жидкости на устойчивость структуры шихты уже позволяют выявлять количественные соотношения, регулирующие разрушение равномерной структуры, достигнутое перемешиванием.

В настоящей работе на элементарной модельной ячейке (шарообразная стеклянная частица – жидкая прослойка – плоская стеклянная подложка) проанализированы капиллярно-кристаллизационные силы применительно к процессам сушки эмалевого шликера. В работе в качестве материала прослойки использовали два вида шликера и их фильтраты. Изучили также капиллярное взаимодействие шарообразных и плоских частиц. Показали, что с увеличением массы жидкости в манжете сила капиллярного притяжения уменьшается, особенно интенсивное снижение наблюдается при маленьких массах. Капли жидкости, находящиеся между частицами фритты, стягивают их, не изменяя своего состава. Поэтому для воды наблюдается чисто капиллярное взаимодействие [1]. Если в зоне появления капельки воды оказываются растворимые компоненты, то возникают мениски из водных растворов солей (соли нужны для регулирования реологических свойств шликера). При испарении воды из таких прослоек растёт концентрация раствора. Переход через концентрацию насыщения вызывает кристаллизацию. Сrostки кристаллов после испарения воды формируют жесткую структуру из компонентов шликера. В ходе опытов стеклянная частица контактировала с жидкой фазой с момента нанесения капельки на нее. На протяжении всего эксперимента проходило постоянное испарение воды из жидкой фазы. Для более тщательного изучения процесса кристаллизации провели опыты с водными составляющими шликера покровной эмали и наружного грунта. Также исследовали твердые осадки капли шликера после испарения под микроскопом. При анализе капелек фильтратов выяснилось, что идет последовательное формирование осадка с выпадением кристалликов в основном по периметру капли. По мере продвижения периметра смачивания из-за испарения жидкости идет отложение солей, поэтому наблюдаются кольцевидная структура осадка.

Выводы. Испарение капиллярной жидкости создает капиллярно-кристаллизационную прочность на контактах с твердых частиц; Природа капиллярной жидкости определяет характер капиллярно-кристаллизационного контакта. Шликер придает наибольшую прочность по

сравнению с фильтрами и дистиллированной водой, т.к. твердые частицы сцепляются через сростки выпавших кристаллов, а также свой вклад вносит слипающиеся глинистые частицы.

### Список литературы

1. Дерябин В.А., Фарафонтова Е.П., Малыгина О.Л. // Стекло и керамика. 2006. № 1. С. 7–9.
  2. Дерябин В.А., Фарафонтова Е.П., Малыгина О.Л. // Стекло и керамика. 2006. № 2. С. 8–10.
- 

### Разработка технологии извлечения цветных металлов из отходов горнодобывающей промышленности

***Н.Е. Тусипбаев, Е.С. Мустафин, А.М. Пудов, З.Б. Абсам***

*Научный руководитель – к.х.н., доцент Абсам З.Б.  
Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова  
ул. Университетская, 28, edigemus@mail.ru*

Актуальностью исследования является то, что в настоящее время в Республике Казахстан нет достаточно современных технологий по глубокой переработке минерального сырья и отходов горнодобывающей и металлургической промышленности. Это объясняется отсутствием современной технологии с использованием последних достижений науки [1].

Утилизация твердых отходов в большинстве случаев требует разделения на компоненты (в процессах очистки, обогащения, извлечения ценных составляющих) с последующей переработкой сепарированных материалов различными методами, либо придания им определенного вида, обеспечивающего саму возможность утилизации [2].

Разрабатываемая технология основана на воздействии гидроимпульсного разряда (ГИР) с использованием химических реагентов для создания электролита.

Технология гидроимпульсного разряда, наряду с взрывной (использование взрывчатки) относится к высокоскоростной, при которой реализуется интенсивное силовое воздействие на обрабатываемый объект и усиливается химизм реакций.

Для проведения экспериментальных работ был опробован лабораторный реактор, позволяющий вести опыты в широком диапазоне изменений характеристик электрического разряда.

Для проведения испытания были взяты отходы горнодобывающей промышленности Карсакапайского месторождения в количестве 4 проб (Таблица 1).

**Таблица 1.**

Название проб	Метод определения			
	Атомно-эмиссионный (спектральный)		Атомно-абсорбционный	
	Cu (%)	Ag (г/т)	Cu (г/л)	Ag (г/л)
Проба А (шлак после пиролиза)	0,6 ± 0,001	> 10	0.624	0,000497
Проба Б (шлак)	0,4 ± 0,002	> 10	0.179	0,000317
Проба С (отходы после магнитной сепарации)	0,4 ± 0,0009	> 10	0.104	0,000485
Проба Д (после флотации - хвосты)	0,4 ± 0,003	8,0	0.009	0,000446

После обработки ГИР на катоде выделилось (Cu), перешло в раствор (Ag) (Таблица 2).

**Таблица 2.** Выход очищенного продукта

Количество образца	Содержание Cu (г)	Содержание Ag (г)	Выход		Остаток (г)
			Cu (г)	Ag (г)	
300 г	0,19	0,0001	0,024	0,0002	0,00003
300 г	0,05	0,0001	0,006	0,00006	0,00003
300 г	0,03	0,0001	0,015	0,00006	0,015
300 г	0,002	0,0001	0,012	0,0003	0,002

Опробование методики извлечения цветных металлов из отходов горнодобывающей промышленности с помощью ГИР показало извлечение Cu на катоде 50-60 %, переход Ag в раствор 25-30 %.

### Список литературы

1. Студенцов В.В., Клец А.Н. Горно-металлургический комплекс Республики Казахстан: анализ, запасы, технологии, Алматы, 1997.
2. Полянський Д.В., Парфенюк А.С. Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів/ Збірка доповідей XXI Всеукраїнської наукової конференції аспірантів і студентів. Т. 1 Донецьк: ДонНТУ, ДонНУ, 2011. 188-190 с.

## **Микроструктура продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия**

*Н.В. Усольцева*

*Научный руководитель – д.т.н., профессор В.В. Коробочкин*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, usoltseva.nv@mail.ru*

В настоящее время получению оксидов металлов и оксидных систем уделяется большое внимание. При этом текстура материала, оказывающая влияние на его характеристики, во многом определяется составом материала, а для материалов одного состава зависит от способа получения [1].

Среди разнообразных способов синтеза оксидов металлов следует выделить электролиз в неравновесных условиях [2].

С помощью неравновесного электрохимического окисления металлов под действием переменного тока промышленной частоты был осуществлен синтез медь-алюминиевой оксидной системы. Повышенная реакционная способность продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия является причиной его неустойчивости и интенсивного взаимодействия с контактирующими средами. Это проявляется при выделении продукта из раствора электролита (хлорид натрия) с помощью декантации и заключается в образовании основных карбонатов за счет растворенного диоксида углерода воздуха – гидрата двойного карбоната меди-алюминия (Cu-Al/LDH) и основного карбоната меди – малахита  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  [3]. Во избежание изменения фазового состава продукт электролиза подвергался экспресс-отмывке от ионов электролита (ионов хлора и натрия) в течение суток и сушке при остаточном давлении 3-5 кПа.

Установлено, что продукт, полученный в результате сушки при остаточном давлении 3-5 кПа, состоит из оксида меди (I) и бемита; оксид меди (I) полностью окисляется на воздухе до оксида меди (II) в течение 90 суток. Микрофотографии свидетельствуют о том, что продукт образован не отдельными частицами, а представляет собой агломераты (рис., I). Сопоставление микрофотографий с изображениями распределения элементов (медь, алюминий, кислород, хлор, натрий) по поверхности позволило определить преимущественный фазовый состав каждого элемента структуры. Микронные агломераты бемита состоят из значительно более мелких частиц, имеющих пластинчатую форму. Оксид меди (I) равномерно распределен по поверхности бемита в виде округлых агломератов с размерами до 500 нм.

Карбонатный способ [3] также не позволяет получать индивидуальные частицы. Для образца, в состав которого входят обе углеродсодержащие фазы, агломерация и агрегация частиц обуславливают существование трех структурных форм (рис., *II*).

Согласно результатам элементного анализа агрегированные пластинки являются однофазными, их состав соответствует соединению Cu-Al/LDH. Иголки состоят из основного карбоната меди и бемита. Бесформенные агломераты представляют собой бемит с небольшим количеством соединения меди.

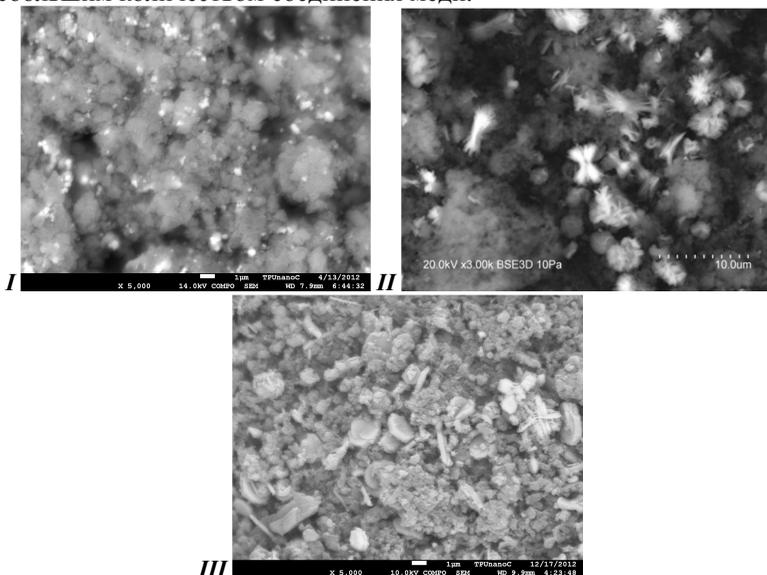


Рисунок. Микрофотографии продуктов электрохимического окисления меди и алюминия при увеличении 5000 (I), 3000 (II) и 2000 (III)

При условиях, когда содержание оксида углерода в среде не велико, образование основного карбонат меди не происходит (рис., *III*). Состав каждого элемента структуры определяется из сопоставления микрофотографий с изображениями распределения элементов (медь, алюминий, кислород, хлор, натрий) по поверхности. Агрегированные пластинки, диаметр которых составляет 2-3 мкм, представляют собой Cu-Al/LDH. Иголки и плоские ограниченные пластинки толщиной  $\sim 350$  нм соответствуют оксиду меди (II). Бесформенные агломераты бемита имеют размеры 3-8 мкм, присутствует также небольшое количество более крупных агрегатов с размерами 30-50 мкм.

### Список литературы

1. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. Пер. с англ. Под ред. А.А. Слинкина. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
2. Коробочкин В.В. Дис. ... докт. техн. наук. – Томск, 2004. – 273 с.
3. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А. // Известия ТПУ. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 59–63.

### Некоторые закономерности совместного спекания фторидов кальция и магния

*Ш.А. Хабибулин*

*Научный руководитель — д.т.н. В.М. Погребенков*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail habibulin1990@mail.ru*

В настоящее время фтористый кальций находит широкое применение в различных областях техники в качестве активного плавня [1].

На спекание фторида кальция заметное влияние оказывают такие факторы, как степень его дисперсности и наличие примесей или специально введенных компонентов, играющих роль спекающих добавок [2].

Известно, что соединения кремния легко разрушаются во фторсодержащих средах [3], поэтому проблема нахождения химически стойких спекающих добавок является весьма актуальной.

Целью данной работы являлось теоретическое обоснование влияния добавок фторида магния на процесс спекания фторида кальция при различных температурах.

Анализ кривых плавкости (рисунок 1), построенных на основании диаграммы состояния системы  $\text{CaF}_2 - \text{MgF}_2$  [4], позволяет заключить, что уже при эвтектической температуре (980 °С) происходит образование значительных количеств расплава. Характер кривых плавкости пологий, что говорит о медленном нарастании количества расплава при повышении температуры. В связи с малой вязкостью расплавов такого рода, в процессе обжига может происходить их вытекание, что подтверждается значительной пористостью получаемых керамических образцов.

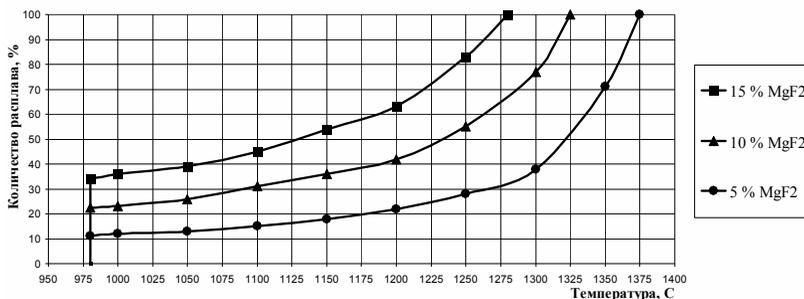


Рисунок 1. Кривые плавкости керамики на основе композиций фторидов кальция – магния

На основе полученных данных можно заключить, что при температурах обжига до 1100 °С содержание фторида магния не должно превышать 10 масс. %

### Список литературы

1. Дакуорт У.Э., Хойл Д. Электрошлаковый переплав.- М.: Металлургия, 1973.-192 с.
2. Гузман И.Я., Комиссарова Н.М. Спекание и некоторые свойства керамики из CaF<sub>2</sub> // «Огнеупоры».-1964.-№ 4, С. 182-185.
3. Андреев В.А. Фтораммонийная техно-логия получения муллита из топазового кон-центрата [Текст]: дис. ...канд. тех. наук: 05.17.08, 05.17.11: защищена 13.10.07/ Андреев Владимир Александрович, Томск, 2007.-143 с.
4. Минералы. Диаграммы фазовых равновесий (справочник). Вып. 1 и 2. М., Наука, 1974.

### Исследование процесса окислительного фторирования благородных металлов с применением тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов на примере металлического иридия

***А.В. Хамлова, В.А. Головкова, С.И. Ивлев***

*Научный руководитель — к.х.н., доцент В.В. Шагалов*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, nutkinssss@mail.ru*

В настоящее время всё более возрастающий научный и промышленный интерес представляет поиск решения проблемы выделения и разделения ценных компонентов, входящих в состав городских отходов. К таким компонентам относятся, прежде всего, благородные и редкоземельные металлы, входящие в состав элементов

электроаппаратуры и содержащиеся, как правило, в весьма низких концентрациях.

Одним из направлений, в котором ведётся поиск решения этой задачи, является перевод всего ряда соединений благородных металлов, содержащихся в городских отходах, в простые или комплексные фториды с целью их гомогенизации для дальнейшей переработки. Однако в этом случае встаёт вопрос выбора эффективного и удобного фторирующего агента. Наиболее очевидный выбор – газообразный фтор – зачастую не удобен из-за ряда условий проведения фторирования, а также соблюдения особых мер безопасности при хранении и транспортировке. Несмотря на большое количество альтернативных фторирующих агентов, данный вопрос остаётся актуальным до сих пор.

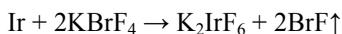
Целью данной работы является исследование принципиальной возможности применения тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов для проведения окислительного фторирования благородных металлов на примере металлического иридия.

$\text{KBrF}_4$ ,  $\text{RbBrF}_4$ ,  $\text{CsBrF}_4$  и  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$  были синтезированы по реакции взаимодействия трифторида брома, который подвергался дистилляционной очистке непосредственно перед синтезом, с доступными галогенидами соответствующего элемента ( $\text{KF}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{BaF}_2$ ).

Все работы проводились в исключаяющей контакт с влагой воздуха атмосфере сухого и очищенного аргона в перчаточном боксе. Взаимодействие иридия с тетрафтороброматами металлов осуществлялось в запаянных никелевых ампулах, предварительно пассивированных фтором. Для установления состава образующихся продуктов проводили взаимодействие металлического иридия с тетрафтороброматом калия при трёх различных соотношениях:

- а)  $\text{Ir}:\text{KBrF}_4 = 1:12$  (масс.),
- б)  $\text{Ir}:\text{KBrF}_4 = 1:2$  (мол.),
- в)  $\text{Ir}:\text{KBrF}_4 = 1:1$  (масс.).

В случае взаимодействия иридия с избыточным количеством  $\text{KBrF}_4$  было отмечено наличие преимущественно только двух продуктов: гексафториридата калия  $\text{K}_2\text{IrF}_6$  и непрореагировавшего избытка тетрафторобромата калия  $\text{KBrF}_4$ . Исходя из полученных данных, было сделано предположение, что реакция протекает согласно следующей схеме:



При взаимодействии стехиометрических соотношений исходных веществ результаты РФА показали наличие некоторого количества исходного тетрафторобромата калия в смеси.

В случае недостатка фторирующего агента при соотношении  $\text{Ir}:\text{KBrF}_4 = 1:1$  (масс.) в составе продукта можно отметить выраженные рефлексы, соответствующие гексафтороиридату калия  $\text{K}_2\text{IrF}_6$ , металлическому иридию, а также ряду неидентифицируемых продуктов.

Во всех остальных случаях при взаимодействии иридия с тетрафтороброматами рубидия, цезия и бария было отмечено образование гексафтороиридата соответствующего металла [1].

Для уточнения характера протекания процессов взаимодействия было проведено совмещённое термогравиметрическое и дифференциально-термическое исследование смеси металлического иридия и тетрафторобромата калия в соотношении  $\text{Ir}:\text{KBrF}_4 = 1:12$  (масс.). В результате был обнаружен экзотермический эффект, лежащий в интервале температур 250-360 °С, который соответствует протеканию реакции иридия с тетрафтороброматом калия.

Таким образом, в данном исследовании показана принципиальная возможность проведения первого этапа выделения благородных металлов из городских отходов, а именно, их гомогенизации и перевода в растворимые формы на примере металлического иридия с использованием тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов. Определён состав получаемых продуктов, предложена схема протекания реакций и уточнены условия начала реагирования.

### **Список литературы:**

1. А.А. Опаловский Фторогалогенаты щелочных металлов // Успехи химии, 1967. Т. 36. Вып. 10. С. 1673-1700.

### **Перспектива применения микропузырьковой газожидкостной среды для очистки воды от солей временной жесткости**

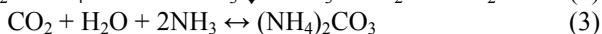
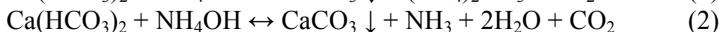
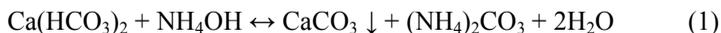
***Н.М. Хиеу, Н.В. Маланова***

*Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.И. Косинцев  
Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: kqhak@yandex.ru*

В настоящее время соответствие жёсткости воды СанПиН и европейским стандартам [1] является актуальной проблемой. При нагревании воды, соли жесткости, выпадающие из пересыщенных растворов

воды в виде накипи на стенках теплового оборудования как техногенного, так и бытового, приводят к дополнительным тепловым, а следовательно к энергетическим затратам, т.е. к затратам электрической энергии. Кроме этого, повышенная жёсткость воды негативно сказывается на здоровье человека, вызывая различные заболевания, включая сердечно-сосудистые. Поэтому удаление солей жёсткости из воды – задача весьма актуальная.

При умягчении воды аммиачным способом происходят следующие реакции:



Так как процесс удаления солей жесткости является гетерогенным, то одним из наиболее перспективных путей интенсификации процесса является радикальное увеличение степени дисперсности систем, переход на мелкодисперсные газожидкостные среды [2].

В данной работе рассмотрен процесс очистки воды от солей временной жесткости гидродинамическим способом с применением аммиачного раствора. Сущность метода заключалась в предварительной обработке водных растворов с получением водных микропузырьковых газожидкостных сред (МГС) и введение в обработанные растворы аммиачной воды и дальнейшем удалении солей жесткости из воды в виде осадка. Предлагаемый метод может применяться для обессоливания морской воды, поэтому для изучения процесса умягчения использовали модельный раствор, аналогичный по составу морской воде. Химический состав раствора приведен в таблице 1.

**Таблица 1.** Химический состав модельного раствора

Ca <sup>2+</sup> мг/л	Na <sup>+</sup> мг/л	Cl <sup>-</sup> мг/л	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> мг/л.
720	6120	10380	580

Результаты обработки водных растворов с применением гидродинамического способа и аммиачного раствора приведены в таблице 2.

**Таблица 2.** Физико-химические параметры водопроводной воды до и после обработки с МГС и аммиака

	NH <sub>4</sub> OH, % масс.	Общая жесткость, Ж <sup>0</sup>	Степень изменения жесткости %
Исходный раствор	0	16,67	0
	0,006	3,8	77,2
	0,014	2,4	85,6
	0,028	2,1	87,4

Обработанный раствор с получением МГС	0	14	16
	0,006	2,9	82,6
	0,014	2,1	87,4
	0,028	1,8	89,2

Из данных таблицы 2 можно сделать вывод о том что, при введении раствора аммиака в воду жесткость воды значительно уменьшалась, с увеличением количества аммиака степень изменения общей жесткости увеличивалась. Эффективность очистки увеличивалась после обработки воды с получением МГС. Таким образом, применение микропузырьковой газожидкостной среды для умягчения воды является перспективным направлением.

### Список литературы

1. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
2. Бошнятов Б.В. Гидродинамика микропузырьковых газожидкостных сред // Известия Томского политехнического университета – 2005 – Т. 308 – № 6 – С. 156-160 с.

### Изменение свойств нановолокон АЮОН за счет модифицирования ионами марганца (II)

А.А. Цхе, Е.Н. Грязнова

*Научный руководитель - к.ф.-м.н., доцент, Л.Н. Шиян*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: t\_elen@mail2000.ru*

Применение нановолокон оксигидроксида алюминия обусловлено их свойствами, которые определяются высокой удельной поверхностью, достигающей значений  $100-500 \text{ м}^2/\text{г}$ . Наиболее функциональными по свойствам являются многокомпонентные наночастицы, которые служат основой при создании лекарственных препаратов нового поколения, построенных на новых принципах и выполняющие роль не только носителя лекарств, но и функциональной части лекарственного препарата [1]. Для создания многокомпонентных наночастиц и придания им заданных свойств существуют различные методы модифицирования, которые по своей сути сводятся к изменению поверхности или объема. Особенностью нановолокон является их одномерность, ограничивающая осуществление объемной модификации. Тем не менее, это возможно в процессе получения наноматериалов. Например, при взаимодействии

нанопорошка Al не с водой, а с раствором хорошо растворимой соли сульфата марганца ( $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), позволит осуществить метод объемного модифицирования. **Целью работы:** исследование влияния присутствие ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в водном растворе на ход реакции получения оксигидроксида алюминия из нанопорошка алюминия.

Согласно литературным данным [2] при взаимодействии нанопорошка Al с «жидкой» водой происходит формирования волокнистой структуры состава  $\text{AlOOH}$ –85 %,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ –13 % и Al менее 2 %. Взаимодействие нанопорошка Al не с водой, а с раствором соли марганца может изменить состав продуктов реакции. Содержание ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в растворе изменяли в диапазоне от  $0,02 \cdot 10^{-3}$  до  $20 \cdot 10^{-3}$  М. Влияние ионов  $\text{Mn}^{2+}$  на протекание реакции взаимодействия нанопорошка Al с жидкой водой исследовали по изменению окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) на приборе рН-метр рН-150 МИ, с использованием электрода ЭРП 105 в термостате при 60 °С, а так же по изменению газовой выделению методом волюметрический. Состав продуктов реакции исследовали с помощью рентгеновского анализа с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Определение тепловых эффектов и изменения фазового состава при постепенном нагревании в инертной среде аргона проводили на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе SDT Q600. Количественную оценку содержания марганца в продуктах реакции оценивали с помощью химического анализа в соответствии с ГОСТ 4974-72.

В зависимости от времени протекания реакции ОВП изменяется от +260 мВ до –660 мВ, что характеризует процесс окисления нанопорошка алюминия жидкой водой. С течением времени происходит повышение ОВП до + 80 мВ, что обусловлено формированием новых фаз  $\text{AlOOH}$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . С увеличением содержания ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в растворе происходит закономерное увеличение времени окисления нанопорошка алюминия водой и снижение ОВП в область отрицательных значений становится менее интенсивным. Изменение ОВП в процессе протекания реакции показывает, что в присутствии ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в растворе изменяются окислительно-восстановительные характеристики стадии окисления нанопорошка алюминия водой, что свидетельствует об участии ионов марганца в этой реакции. При этом из кинетических кривых газовой выделению установлено закономерное снижение, выделяемого объема газа с увеличением концентрации в растворе, что так же свидетельствует о изменении о влиянии ионов марганца на синтез нановолокна. Анализ конечными продуктами реакции являются фазы

кристаллического  $Al(OH)_3$ , аморфного  $AlOOH$ , а так же фаза металлического  $Al$ . Рентгенограммы образцов, полученных в присутствии ионов марганца, характеризуются значительным уширением пиков фазы  $AlOOH$  и металлического алюминия, а так же отсутствием фазы  $Al(OH)_3$ . И хотя марганец рентгеновским анализом не фиксируется, его участие в реакции проявляется в изменении фазового состава продуктов, закономерно изменяющихся при увеличении концентрации ионов марганца в растворе. Различие фазового состава продуктов взаимодействия алюминия с «жидкой» водой и с растворами соли были подтверждены методом ДТА.

### **Выводы**

1. Установлена закономерность влияния присутствие ионов марганца на протекание реакции взаимодействия нанопорошка алюминия с «жидкой» водой, которое выражается в изменении окислительно-восстановительного потенциала системы и объеме выделяемого газа.

2. Методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализов показано различие фазового состава модифицированных образцов в зависимости от концентрации ионов  $Mn(II)$  в растворе с одновременным увеличением доли рентгеноаморфной фазы.

### **Список литературы**

1. Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А., Лобанова Г.Л., Митькина В.А. Магнитный носитель для доксорубина и его химическая трансформация в модельных биологических жидкостях // Изв. Томского политех. Ун-та. 2009. Т. 314. Вып. 3. С. 50-54.
2. Яворовский Н.А., Савельев Г.Г., Галанов А.И., Шиян Л.Н., Юрмазова Т.А., Лобанова Г.Л. Получение нановолокон оксогидроксида алюминия из порошков металлического алюминия. // Перспективные материалы. 2008. № 4. С. 74-80.

---

### **К расчёту на прочность деталей роторов машин**

*С.О. Черкасов*

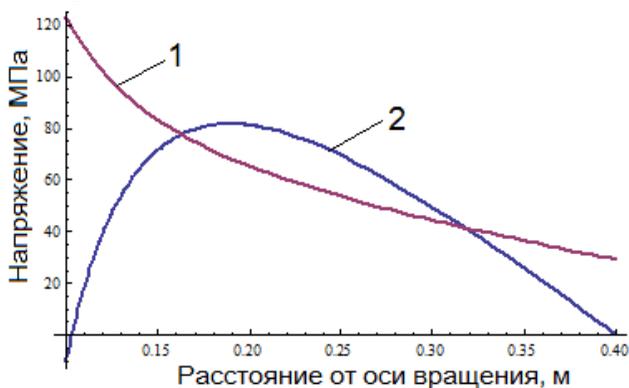
*Научный руководитель – к.т.н., доцент В.М. Беляев  
Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: belyaev\_vm@tpu.ru*

При расчете деталей роторов центрифуг, сепараторов и других деталей машин, которые работают под воздействием центробежных сил, для расчета возникающих в них механических напряжений используются дифференциальные уравнения равновесия теории упругости,

известные как уравнения равновесия Навье для изотропного упругого тела. Впервые данные уравнения равновесия с использованием в них центробежных сил рассматривал Дж. К. Максвелл в докладе 1850 года "On the equilibrium of elastic solids" в задаче о расчете напряжений во вращающемся тонком диске. Впоследствии данная задача в различных вариациях исследуется в работах целой плеяды известных ученых [1].

Нас заинтересовал характер зависимостей напряжений, возникающих во вращающихся деталях роторов, который получают при решении дифференциальных уравнений равновесия. Для самой простой формы детали (плоского диска или кольца) легко получить как аналитическое, так и численное решение, пример которого изображен на рис. 1. Уменьшение кольцевого напряжения с ростом расстояния от оси вращения при квадратичной зависимости от него центробежной силы, как и выраженная экстремальная зависимость радиального напряжения, представляется нам неестественным.



$$R_1 = 100 \text{ мм}; R_2 = 400 \text{ мм}; \sigma_1 = -10 \text{ МПа}; \sigma_2 = 0 \text{ МПа}; \omega = 315 \text{ с}^{-1}; \\ \rho = 7800 \text{ кг/м}^3; \mu = 0.3; E = 2 \cdot 10^5 \text{ МПа}$$

**Рис. 1.** Характер зависимостей кольцевого (1) и радиального (2) напряжений во вращающемся диске или кольце

Анализ литературы по инженерным методам расчета деталей машин, находящихся под воздействием центробежных сил [2-6], не выявил даже каких-либо сомнений их авторов в этом вопросе. Кроме анализа литературы нами были также проведены расчеты напряжений в современной программной среде Autodesk Inventor. Результаты оказались аналогичны литературным данным. Однако формулы для расчета рассматриваемых напряжений, выведенные В.М. Беляевым на основе простой модели, показывают совершенно другой, естественный, характер данных зависимостей (Рис. 2).

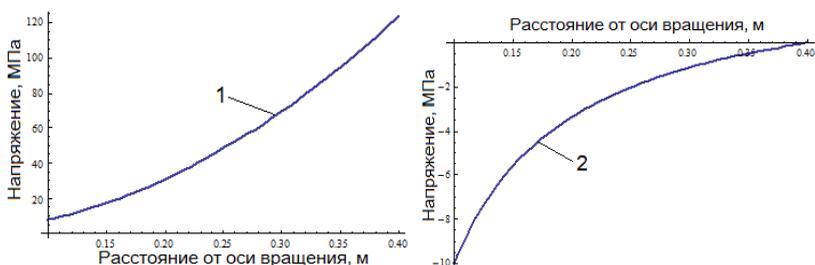


Рис. 2. Уточненный характер зависимостей кольцевого (1) и радиального (2) напряжений во вращающемся диске или кольце при тех же параметрах

Таким образом, можно полагать, что после апробации формул В.М. Беляева потребуются не только изменение инженерных методов расчета опасных в эксплуатации деталей роторов и турбин, но и новый подход к дифференциальным уравнениям равновесия в математической теории упругости.

### Список литературы

1. Тимошенко С.П. История науки о сопротивлении материалов с краткими сведениями из истории теории упругости и теории сооружений. – М., Госиздательство технико-теоретической литературы, 1957. – 536 с.
2. Канторович З.Б. Основы расчета химических машин и аппаратов. – М.: Машиностроение, 1960. – 744 с.
3. Михалев М.Ф., Третьяков Н.П., Мильченко А.И., Зобнин В.В. Расчет и конструирование машин и аппаратов химических производств. Учеб. Пособие. – М.: Машиностроение, 1984. – 302 с.
4. Остриков А.Н., Абрамов О.В. Расчет и конструирование машин и аппаратов пищевых производств. Учебник для вузов. – СПб.: ГИОРД, 2003. – 352 с.
5. Соколов В.И. Основы расчета и конструирования машин и аппаратов пищевых производств: – М.: Машиностроение, 1983. – 447 с.
6. Работнов Ю.Н. Механика деформируемого твердого тела. - Учебное пособие для вузов. - М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. – 712 с.

### Экструзионный метод получения сорбентов из вторичного сырья

*А.А. Шевченко*

*Научный руководитель – к.т.н., доцент, О.К. Семакина*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, annshevchenko@sibmail.com*

На современном этапе развития российской промышленности важным и актуальным является вопрос вовлечения в производство вторичного сырья, а именно: отработанных масел, которые представляют

собой сырьевую базу для получения ценных нефтепродуктов при надлежащей переработке.

Целью данной работы является исследование возможности получения сорбента в виде гранул из отходов производства, который в дальнейшем можно использовать для очистки отработанных минеральных масел.

Объектом исследования являлись отходы производства – минеральный осадок, образующийся после очистки артезианской воды от железа аэрацией. Осадок представляет собой тонкодисперсный порошок красно-коричневого цвета. Для предотвращения пыления и удобства работы желательнее, чтобы сорбент находился в гранулированном виде (таблетки, черенки, сфера). Поэтому целью данной работы является получение сорбента из отходов производства в виде черенков. Нами был выбран метод экструзионного формования.

В качестве связующей жидкости использовали метилцеллюлозу (МЦ), поливиниловый спирт (ПВС) и моноалкилфениловый эфир полиэтиленгликоля на основе полимердистиллята (ОП-7). Содержание связующей жидкости в грануле варьировалось от 0,25 до 3 % (мас.)

Для получения пластичной формирующейся массы было выбрано оптимальное соотношение твердой фазы и связующей жидкости,  $T : СЖ = 1 : 0,25-1$ .

Исследованы физико-механические свойства исходного порошка и полученных гранул сорбента до и после термообработки при 105 и 250 °С: фракционный состав, прочность на раздавливание в статических условиях, суммарный объем пор.

Прочностные характеристики гранул показали, что наиболее прочными получились гранулы с 1 % ПВС, высушенные при 105 °С.

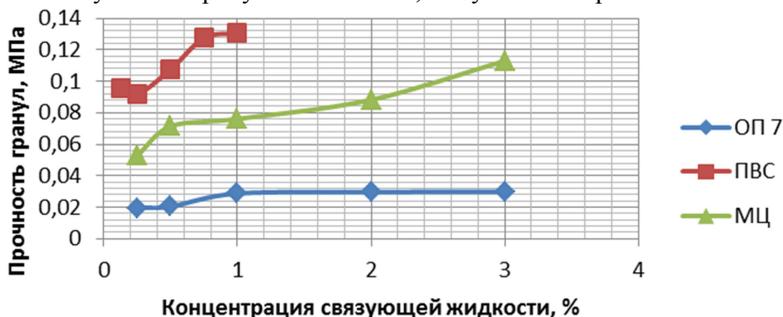


Рис. 1. Зависимость прочности гранул от концентрации связующей жидкости при 20 °С

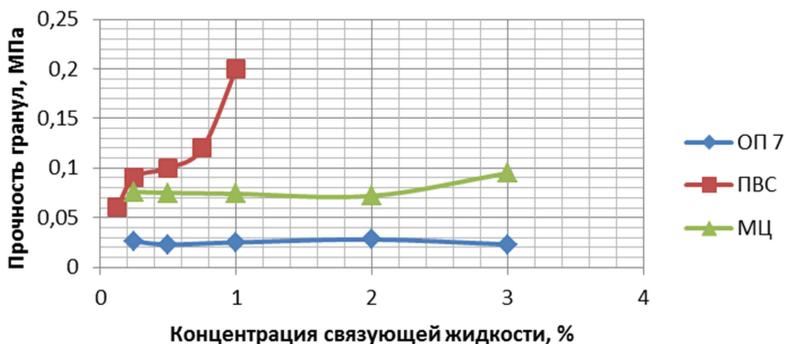


Рис. 2. Зависимость прочности гранул от концентрации связующей жидкости после термообработки при 105 °С



Рис. 3. Зависимость прочности гранул от концентрации связующей жидкости после термообработки при 250 °С

В дальнейшем, полученные гранулы были исследованы в Институте химии нефти на сорбционную емкость, результаты которой показали, что степень очистки индустриального масла от фенола составила 90 %.

**Секция II.**  
**Химия и химическая технология**  
**органических веществ и материалов**

---

---

**Технологические схемы выделки шкур бобра**

***М.Ю. Берселева, И.Ш. Абдуллин, Г.Г. Лутфуллина, А.А. Ягафарова***

*Научный руководитель: д.т.н., профессор И.Ш. Абдуллин  
Казанский национальный исследовательский технологический  
университет*

*420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, [bermar.marina@yandex.ru](mailto:bermar.marina@yandex.ru)*

Технологический процесс обработки меховых шкурок условно делят на три группы: подготовительные процессы и операции, выделка, отделочные процессы и операции. Выделка включает пикелевание, мягчение, дубление и жирование.

В меховом производстве процесс пикелевания играет особую роль. Одним из показателей качества выделанных шкурок являются мягкость и пластичность кожаной ткани. Эти свойства зависят от интенсивности разделения волокнистой структуры кожаной ткани (разрыхления). Такое разрыхление достигается в процессе обработки сырья в растворах кислот в присутствии нейтральных солей [1].

Целью данной работы являлась интенсификация процесса пикелевания и получение полуфабриката с заданными технологическими и потребительскими свойствами.

Объектами исследования являлись образцы шкур североамериканского бобра.

Процесс пикелевания проводили по трем вариантам: с участием органических кислот – молочной и муравьиной; с добавлением в смесь указанных кислот наполнителя, алюминиевого дубителя Новалтан AL; с использованием муравьиной кислоты и ферментного препарата Super Lotan A, активного в кислой среде. Контрольный вариант предусматривал использование муравьиной кислоты.

Так как в производстве меха нет достаточно объективных показателей, устанавливающих завершение того или иного процесса, на практике это делается органолептически. В данной работе пропикелеванность определяли по появлению белой полоски («сушинки») при сдав-

ливании сгиба кожной ткани, по pH раствора и микроскопическими методами.

Полученные результаты показали следующее. Использование смеси кислот позволяет добиться более полного разволокнения структуры коллагена, по сравнению с контрольным опытом. При таком режиме обеспечиваются высокие пластические свойства шкур и не ослабляется связь волоса с кожей. Причем, наилучшие результаты достигаются при дозировке более слабой кислоты на начальной стадии процесса. В этих условиях удаление углеводных компонентов и растворимых белков из межволоконного пространства происходит более интенсивно, благодаря чему повышается степень разделения элементов волокнистой структуры. Кроме этого, молочная кислота играет важную роль в последующем алюминиевом дублинии, так как обладает хорошим маскирующим действием по отношению к соединениям алюминия.

Операция строжки после пикелевания играет важную роль при обработке шкур толстомерзлого бобра. Наполнение и додубливание кожной ткани предотвращает повреждение волосяных сумок, приводящих к ослаблению связи волоса с кожей. При проведении процесса пикелевания по второму варианту, спустя 2-3 часа после дозирования кислот в пикельный раствор добавляется препарат Новалтан AL. Совмещение пикелевания и наполнения-додубливания позволяет сохранить качество волосяного покрова, кожной ткани и шкур в целом.

Для интенсификации разделения структуры кожной ткани при обработке особо крупных шкур бобра рекомендуется использование препарата Super Lotan A, представляющего собой комплекс протеолитических ферментов и органических кислот. Данный материал облегчает удаление растворимых белков, благодаря чему возрастают мягкость и пластичность шкурок. Super Lotan A целесообразно дозировать на начальной стадии процесса пикелевания, а именно, за 2-3 часа до добавления более сильных кислот. Активность используемого фермента подавляется в присутствии дубителей.

Следует отметить, что все технологические процессы и операции обработки пушнины находятся в тесной взаимосвязи друг с другом. Понимание достоинств того или иного способа обработки позволяет максимально рационализировать процесс и добиться высокой эффективности работы мехового предприятия.

Таким образом, несмотря на высокую стоимость предлагаемых химических материалов, применение ступенчатого пикелевания, а также использование ферментных препаратов и наполнителей-дубителей

экономически целесообразно, благодаря значительному улучшению качественных показателей шкур бобра.

### Список литературы

- 1/ Лутфуллина Г.Г., Сысоев В.А. // Специальные главы технологии меха. Казань: КНИТУ, 2011. 172 с.

### Особенности получения люминесцентных солнечных концентраторов на основе полимерного композита допированного наночастицами полупроводников группы $A^{II}B^{IV}$ и органическими красителями

*Е. Ю. Готовцева*

*Научный руководитель — к.ф.-м.н., доцент В.А. Светличный  
Томский государственный университет  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050, kara4578@mail.ru*

Композиционные полимерные материалы, содержащие в своем составе наночастицы полупроводников группы  $A^{II}B^{IV}$  – квантовые точки (КТ), представляют интерес, как для фундаментальных исследований, так и для практического использования. Они находят применение в микро- и оптоэлектронике, оптике и лазерных технологиях. Одно из перспективных применений полупроводниковых КТ – люминесцентные солнечные концентраторы (ЛСК) для солнечных элементов.

Данная работа направлена на исследование возможности получения высокоэффективных ЛСК на основе нанокomпозиционных материалов состоящих из наночастиц полупроводников группы  $A^{II}B^{IV}$ , оптически прозрачных акриловых полимеров (полиметилметакрилата (ПММА), 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЕМА), или их сополимеров) и флуоресцентных органических красителей.

Конструктивно ЛСК представляют собой полимерные оптически прозрачные пластины, активированные каким-либо флуорофором, установленные на фотоэлементе (поли- или монокристаллический кремний). ЛСК выполняет две функции – переноса энергии поглощенных УФ квантов света в видимый диапазон – где чувствительность кремниевых фотоэлементов выше и концентрирования излучения на рабочую поверхность фотоэлемента, а за счет волноводного эффекта. ЛСК на основе органических красителей обладают рядом недостатков: недостаточная фотостабильность при УФ облучении, что сокращает ресурс работы, реабсорбция, температурная зависимость флуоресценции и селективность поглощения, снижающие эффективность преобразования. Одновременное использование в ЛСК КТ полупроводников

$A^{II}B^{IV}$  и органических красителей позволяет компенсировать ряд недостатков: повысить ресурс работы красителей и более эффективно использовать спектр солнечного излучения.

Для создания гибридных, твердотельных оптически прозрачных композитов на основе акриловых полимеров с КТ, отвечающих требованиям, предъявляемым ЛСК (однородность, фотостойкость), нами был предложен и реализован простой, одностадийный, экологически безопасный метод их синтеза [1]. Были получены наночастицы халькогенидов в мономере метилметакрилата без внесения в реакционную среду дополнительных стабилизирующих добавок и проведена радикально блочная полимеризация дисперсий, получены эффективные и стабильные флуоресцирующие полимерные нанокompозиты CdS/ПММА со средним размером частиц 3-5 нм с высокой оптической однородностью.

Варьируя функциональные добавки и соотношение прекурсоров, было получено несколько типов композитов CdS/ПММА с различными спектрально-люминесцентными свойствами. Так же были синтезированы и исследованы блочные образцы ПММА, допированные эффективными коммерческими красителями, излучающими в различных диапазонах спектра от 380 до 700 нм. Исходя из спектрально-люминесцентных свойств красителей и полупроводниковых КТ были подобраны и синтезированы композиции смешанного состава полупроводниковые КТ/краситель/полимер. Показано, что созданные композиции эффективно преобразуют УФ излучение в видимый диапазон. При этом, квантовая эффективность полупроводниковых наночастиц в композите достигает 50 %. Использование наночастиц, которые поглощают излучение короче 400 нм, так же значительно повышает ресурс работы ЛСК за счет блокирования доступа ультрафиолета к органическим красителям. В видимой области спектра эффективно работают сами органические красители. Их квантовая эффективность преобразования при высокой стабильности (ксантеновые красители, пиррометены, люмогены) достигает 95 %. Таким образом, как показали наши исследования, суммарная эффективность и ресурс работы разработанных ЛСК смешанного состава выше, чем ЛСК на основе одних органических красителей.

### Список литературы

1. Бирюков А.А., Изаак Т.И., Готовцева Е.Ю., Лапин И.Н., Потекаев А.И., Светличный В.А. // Изв. ВУЗов. Физика. 2010. № 8. С. 74–80.

## Использование арендиазоний додецилбензолсульфатов для мягкого восстановления аминокосодержащих ароматических соединений

*О.А. Гусельникова*

*Научный руководитель — Постников П.С., к.х.н.*

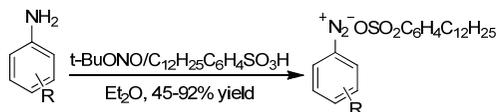
*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, guselnikovaoa@tpu.ru*

Ароматические диазониевые соли являются одними из наиболее важных строительных блоков в классическом органическом синтезе и перспективными реагентами [1].

Известные на сегодняшний день методы восстановления ароматических солей диазония обладают существенными недостатками, основными из них является образование побочных продуктов реакции и неустойчивость субстратов под действием восстановительного агента [2]. Существует потребность в мягком и селективном восстанавливающем методе ароматических аминов до соответствующих арендов, который мог бы использоваться для труднодоступных соединений.

Известно, что большинство видов диазониевых солей растворимы в ряде полярных растворителей и не растворимы в неполярных органических растворителях, вследствие чего их свойства в данных средах не изучены, поэтому с целью получения высоколипофильных ароматических солей диазония, которые бы имели хорошую растворимость в неполярных органических растворителях, нашей научной группой был синтезирован ряд арендиазоний додецилбензолсульфатов (АДБС) по общей схеме:



Полученные соли диазония представляют собой твердые вещества, которые являются стабильными при хранении и взрывобезопасными, что доказано данными интегрированного термического анализа (ДСК/ДТА/ТГА).

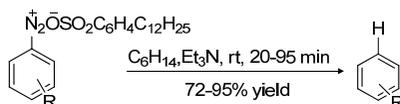
**Таблица 1.** Результаты диазотирования

R	Выход, %	Время реакции, мин	ИК, см <sup>-1</sup>	Тпл, С
o-NO <sub>2</sub>	80	5	2313	131-133
m- NO <sub>2</sub>	85	14	2316	112-113
p- NO <sub>2</sub>	90	8	2314	124-126

п-COOMe	47	6	2301	103-105
o-Cl	90	3	2319	107-113
o-Br, п-NO <sub>2</sub>	42	8	2309	масло
п-Br	45	4	2302	105-109

Нами установлено, что АДБС в отличие от всех известных ароматических солей диазония неограниченно и без нагревания растворяются как в растворителях высокой и средней полярности (вода, ДМСО, спирты, кетоны, уксусная кислота, хлороформ), так и неполярных (гексан, бензол, CCl<sub>4</sub>) растворителях, т.е. они оказались амфифильными соединениями.

Благодаря липофильному характеру АДБС была осуществлена реакция гидродиазонирования в среде гексана в присутствии триэтиламина:



Обнаруженные превращения не имеют прецедентов в химии диазониевых солей, в литературе отсутствуют данные об использовании углеводородов в качестве восстанавливающего агента, кроме того данный метод может быть эффективен для мягкого генерирования углеводородных радикалов.

### Список литературы

1. F. Mo, G., Dong, Y, Zhong // Org. Biomol. Chem., 2013., Vol. 11., 1582-1591 p.
2. Trevor J, Broxton, Joseph F, Bunnett, and Chang Hum. Paik J. Org. Chem., 1977., Vol. 42., No. 4., 1204-126 p.

### Синтез иодсульфонатов с различными ароматическими заместителями и изучение их химических свойств в реакциях арилирования и сочетания сзуки-мияура

*А.А. Дроздова*

*Научный руководитель — М. С. Юсубов, д.х.н., проф.*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

В данной работе описываются методы получения соединений поливалентного иода, и применение их для синтеза иодсульфоксолов с различными ароматическими заместителями, а также разработка одностадийного метода получения иодсульфоксолов.

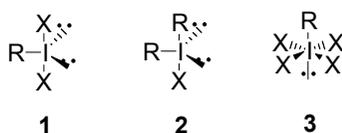


Рис. 1. Общая схема строения соединений поливалентного иода

В поливалентной модели  $R_2IX$  **2** имеет место линейная трехцентровая, четырехэлектронная связь высокой поляризации, она длиннее и слабее по сравнению с обычной ковалентной связью. Благодаря этой связи соединения поливалентного иода демонстрируют такую высокую электрофильную активность [2].

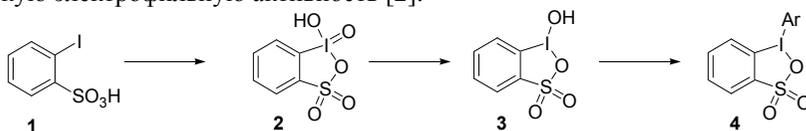


Рис. 2. Схема синтеза арилзамещенных иодсульфоксолов

В результате прямого окисления 2-иодбензолсульфокислоты широко используемым окислителем OXONE получается продукт **2** [3], обладающий малой стабильностью и самопроизвольно переходящий в продукт **3** через несколько дней хранения или в результате контакта с органическими растворителями [4].

Также для синтеза соединения **3** нами была использована уже известная для синтеза IBX методика. В результате был получен желаемый продукт с выходом 85 %. Данное соединение (**3**) обладает хорошими окислительными свойствами, способно с легкостью окислять первичные и вторичные спирты до альдегидов и кетонов соответственно [5].

На второй стадии был получен арилзамещенный иодсульфоксол с использованием трифторметансульфокислоты. Недостатком данного синтеза является многостадийность, а также продолжительность реакции.

Нами был разработан одностадийный метод получения арилзамещенных иодсульфоксолов. В предложенном методе синтезируемая иодониевая соль не выделяется, а сразу вовлекается во вторую стадию. Схема синтеза представлена на рисунке 3.

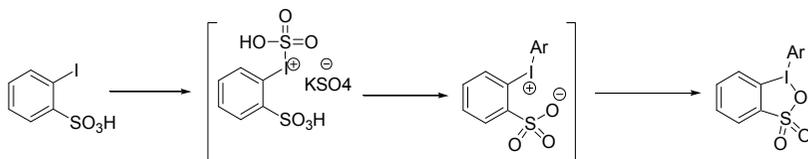


Рис. 3. Одностадийный метод получения арилзамещенных иодсульфоксолов

Если проводить эту реакцию в более полярном растворителе, выходы реакции увеличиваются, но появляются дополнительные трудности на стадии очистки, так как и продукт и исходный реагент лучше растворимы в полярных растворителях, чем в неполярных.

В результате были получены арилиодсульфоксолов с различными заместителями *in one pot*. Также время этой реакции было сокращено до 4 часов.

Характерной особенностью данной реакции является селективное паразамещение ароматического фрагмента независимо от рода заместителя в кольце. Это обусловлено стерическим эффектом данной молекулы [5].

Таким образом был получен ряд иодсульфоксолов с различными ароматическими заместителями. Структуры веществ подтверждены спектральными данными ЯМР <sup>1</sup>H.

### Список литературы:

1. Zhdankin V. Stand P. Chem. Rev. 2008, 108, 5299-5358.
2. Yusubov M., Arkivoc, 2011 (i), 370-409.
3. Kopusov A., Eur. J. Chem., 2006, 4791-4795.
4. Zhdankin V., J. Org. Chem, 2010.
5. Zhdankin V., Stang p., Chem. Rev, 2008, 108, 5327-5335.
6. Toshifumi Dohi, Chem. Commun., 2007, 4152-4154.

### Ацелирование лигнина системой "уксусная кислота - тионилхлорид - трифторуксусная кислота"

**Д.Д. Ефрюшин**

Научный руководитель — к.х.н., доцент, В.В. Коньшин  
ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет  
им. И.И. Ползунова»

656099, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, daniluck@mail.ru

Известно, что химическая модификация лигнина приводит к получению широкого спектра ценных продуктов. В древесном сырье содержится от 20 до 30 % природного лигнина. В ходе варки целлюлозы

он превращается в технический лигнин, представляющий собой отходы целлюлозно-бумажного производства [1].

Наиболее многотоннажным с точки зрения получения технических лигнинов является сульфат-целлюлозное производство, большая часть лигнина в котором используется в виде чёрного щелока как топливо и сжигаются в системах регенерации химикатов [2].

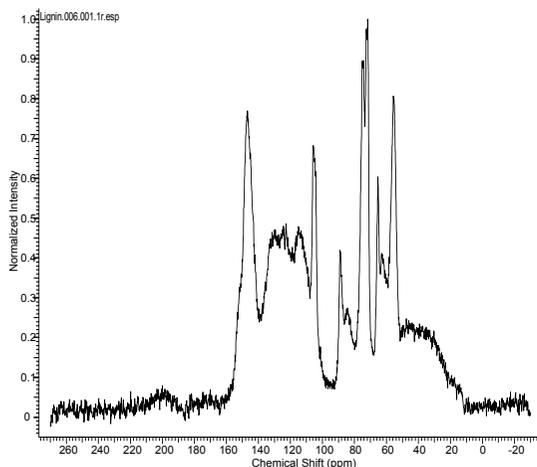


Рисунок 1. ЯМР-спектр сульфатного лигнина

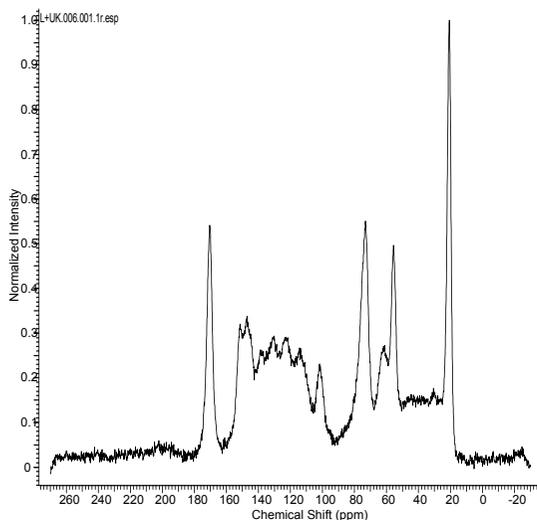
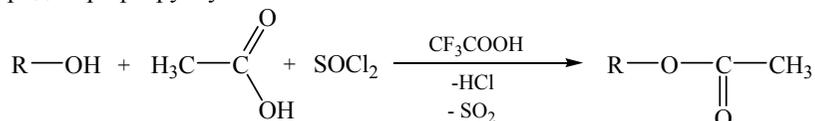


Рисунок 2. ЯМР-спектр ацетилированного лигнина

В данной работе с целью переработки отходов целлюлозно-бумажного производства проведено исследование реакции ацетилирования сульфатного лигнина (R-OH) уксусной кислотой в среде «тионилхлорид – трифторуксусная кислота»:



Ацетилированный лигнин представляет собой порошки тёмно-коричневого цвета, частично растворимые в ТФУК.

**Таблица 1.** Степени превращения OH-групп лигнина в ацетильные по результатам химического анализа

Продолжительность синтеза, с	Температура процесса ацилирования, °С				
	20	25	30	35	40
	<b>Степень превращения, (α)</b>				
3600	0,17	0,37	0,59	0,74	0,90
7200	0,39	0,55	0,71	0,82	0,92
10800	0,41	0,61	0,80	0,87	0,93
14400	0,68	0,78	0,87	0,91	0,95
18000	0,80	0,84	0,89	0,93	0,96

ЯМР <sup>13</sup>C-спектры сульфатного и ацетилированного лигнина представлены на рисунках 1 и 2.

Анализ ЯМР-спектров позволяет выделить следующие области поглощения ядер углерода: 15-30 м.д. – сигналы СН<sub>3</sub> сложноэфирной группы. Эти сигналы наиболее характерно проявляются для ацетилированных продуктов; 50-155 м.д. – сигналы атомов углерода структурных единиц лигнина, 170 м.д. – сигнал карбонильного атома углерода сложноэфирной группы.

В результате проделанной работы были получены ацетилированные продукты лигнина со степенью превращения от 0,17 до 0,97 при содержании связанной уксусной кислоты от 24,8 % до 42,6 %. Полученные результаты свидетельствуют о высокой реакционной способности лигнина. В дальнейшем применение ацетилированных продуктов лигнина перспективно в качестве наполнителей, добавок, сорбентов и т.д.

### Список литературы

1. Хабаров Ю.Г. Модификация технических лигнинов // Лесной регион. 2007. № 16.

2. Suhas, P.J.M. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review [Текст] / P.J.M. Suhas, M.M.L. Ribeiro Carrot // Bioresource Technology. 2007. Vol. 98. P. 2301-2312.

## Синтез солей дипиразолия – прекурсоров для синтеза N-гетероциклических дикарбенов

*Л.В. Затонская*

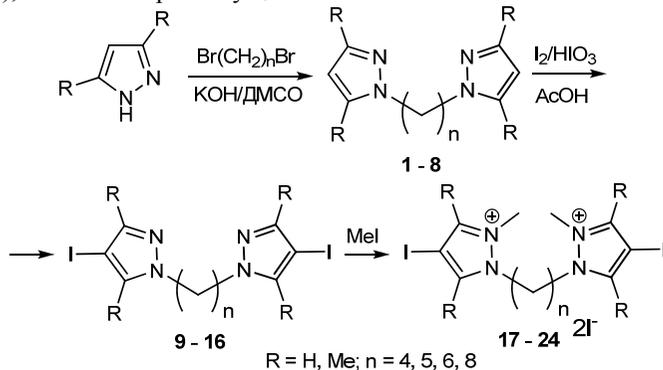
*Научный руководитель – д.х.н., зав. каф. ХиХТ А.С. Потапов  
Алтайский государственный технический университет  
им. И.И. Ползунова*

*656038 г. Барнаул, пр. Ленина, 46, linok662@mail.ru*

Химия устойчивых N-гетероциклических карбенов, методы синтеза которых были разработаны сравнительно недавно, в настоящее время находится в стадии быстрого развития, связанного с весьма высокой каталитической активностью комплексов карбенов с металлами [1]. Наибольшее распространение получили гетероциклические карбены на основе производных имидазола – имидазолилиденны, среди комплексов таких карбенов наиболее широко применяется рутений-содержащий катализатор Граббса, применяемый для метатезиса олефинов [2]. Гораздо менее изучены карбены, получаемые на основе других азотсодержащих гетероциклов, в частности пиперазолов и триазолов [3], в особенности – содержащие два и более карбеновых центра [4].

Целью нашей работы является разработке методов синтеза N-гетероциклических дикарбенов на основе полидентатных лигандов – производных пиперазола и комплексных соединений этих карбенов с переходными металлами.

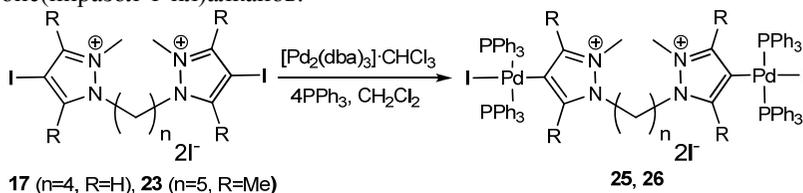
Прекурсорами для генерации карбенов являются соли пиперазолия (17-24), синтез которых осуществляли по схеме:



По реакции между пиразолом и 3,5-диметилпиразолом и альфа,омега-дибромалканами с длинными полиметиленовыми линкерами (четыре, пять, шесть или восемь метиленовых групп) в суперосновной среде диметилсульфоксид-гидроксид калия синтезированы бис(пиразол-1-ил)алканы (**1-8**). Предложенный новый метод синтеза этих соединений обеспечивает высокие выходы продуктов (85-98 %) и не требует применения токсичных и дорогостоящих реагентов и катализаторов, в отличие от описанных в литературе методов.

Окислительное иодирование бис(пиразол-1-ил)алканов системой иод-иодноватая кислота привело в неизвестным ранее диiodпроизводным (**9-16**), которые далее были введены в реакции алкилирования иодметаном по атомам азота в положениях 2 пиразольных циклов. Предложенный метод алкилирования отличается простотой, поскольку не требует дорогостоящих и нестабильных алкилирующих агентов, таких как соли триалкилоксония, применяемых для получения прекурсоров гетероциклических карбенов – производных пиразолов [4].

В результате алкилирования были выделены соли дипиразолия (**17-24**) – прекурсоры для получения гетероциклических дикарбенов. При их взаимодействии с трис(добензилидендацетон)дипалладием  $[Pd_2(dba)_3]$  и трифенилфосфином в дихлорметане были получены кристаллические продукты включения палладия в связь углерод-галоген – новые N-гетероциклические дикарбены **25, 26** – производные бис(пиразол-1-ил)алканов.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 12-03-98006 р\_сибирь\_a и № 12-03-31197 мол\_a.

### Список литературы

1. Diez-Gonzalez S., Marion N., Nolan S.P. // Chem. Rev. 2009. Vol. 109. p. 3612.
2. Scholl M., Trnka T.M., Morgan J.P., Grubbs R.H. // Tetrahedron Lett. 1999. Vol. 40. p. 2247.
3. Schuster O., Yang L., Raubenheimer H.G., Albrecht M. // Chem. Rev. 2009. Vol. 109. p. 3445.
4. Han Y., Lee L.J., Huynh H.V. // Chem. Eur. J. 2010. Vol. 16. p. 771.

**Последовательный подход к синтезу антибактериальных средств*****С.С. Ибраева<sup>1</sup>, А.С. Бельгибаева<sup>2</sup>, Н.М. Кубеев<sup>2</sup>****Научный руководитель – д.х.н. Т.К. Исакова**1 АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»**Ш. Уалиханова, 106, Алматы, Казахстан, 050010**2 Казахский национальный университет им. аль-Фараби  
пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан, 050038, symba\_t@mail.ru*

В настоящее время многие 4-этинилзамещенные карбинолы стали доступными благодаря тому, что их легко получать конденсацией кетонов с подходящими ацетиленами по Фаворскому.

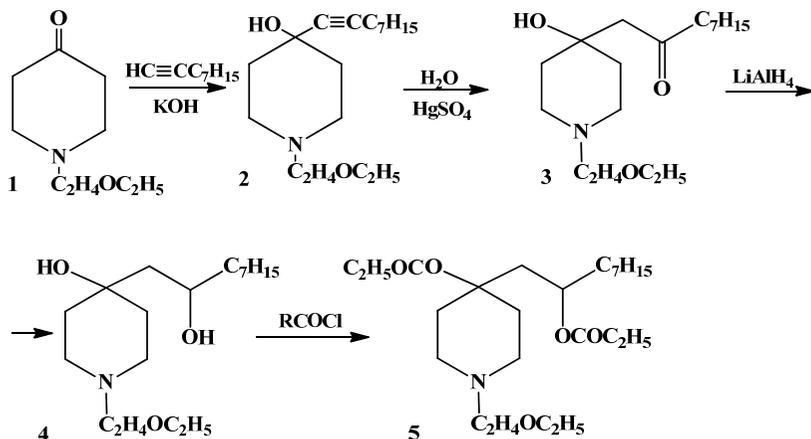
Получающиеся этинильные производные отличаются исключительным многообразием химических реакций, представляющих интерес с точки зрения органического синтеза и получения на их основе биологически активных соединений.

Исходным блоком исследований, проводимых в лаборатории синтетических и природных лекарственных веществ служит 1-(2-этоксипиперидин) – синтон, изменение структуры которого в большинстве случаев приводит к фармакологически активным соединениям. Простая идея модификации карбонильной группы была использована для создания молекул, являющихся аналогами уже известных лекарственных средств. Было установлено, что производные 1-(2-этоксипиперидин)-4-(С<sub>5</sub>-С<sub>7</sub>)алкинилпиперидолов-4 обладают высокой антибактериальной активностью и низкой токсичностью.

Для последовательного построения нового потенциального антибактериального средства процесс начали с модификации 1-(2-этоксипиперидин)-4 **1**. Так, взаимодействие последнего с нонином осуществили в присутствии порошкообразного КОН.

Выбор условий алкинилирования является решающим на этой стадии. Так, при использовании двукратного избытка алкина и КОН, кетон **1** гладко и с высоким выходом превратился в 1-(2-этоксипиперидин)-4-гидрокси-4-(нонин-1-ил)пиперидин **2**.

Исходя из алкинилпиперидола **2**, гидратацией по Кучерову получили 1-(2-этоксипиперидин)-4-(2-оксононил)-4-гидроксипиперидин **3**. На основании анализа спектров ЯМР <sup>1</sup>H показано, что карбонильная группа в этом соединении расположена в β-положении к циклу, что подтверждается наличием синглетного сигнала с удвоенной интенсивностью протонов при С<sub>11</sub> в области 2,49 м.д.



При восстановлении кетоспирта **3** алюмогидридом лития образовался 1-(2-этоксиэтил)-4-(2-гидроксинонил)пиперидин-4-ол **4**. Этерификация последнего хлористым пропионолом привела к гидрохлориду 1-(2-этоксиэтил)-4-пропионилокси-4-(2-пропионил-ок-синонил)пиперидина, который после обработки поташом превратился в основание диэфира **5**.

Поскольку диэфир представлял собой вязкое масло, было предложено получить его фармацевтически приемлемый комплекс взаимодействием диэфира **5** с эквимолярным количеством  $\beta$ -циклодекстрина. Образовавшийся клатрат представлял собой аморфный порошок, плавающийся с разложением.

Комплекс 1-(2-этоксиэтил)-4-пропионилокси-4-(2-пропионил-ок-синонил)пиперидина с  $\beta$ -циклодекстрином был изучен на антибактериальную активность и острую токсичность.

Результаты первичного фармакологического скрининга показали, что комплекс 1-(2-этоксиэтил)-4-пропионилокси-4-(2-пропионил-ок-синонил)пиперидина с  $\beta$ -циклодекстрином проявил антибактериальную активность в отношении штаммов *S.aureus* и *E.coli*, сравнимую с действием стандартного препарата и практически не обладает выраженной токсичностью.

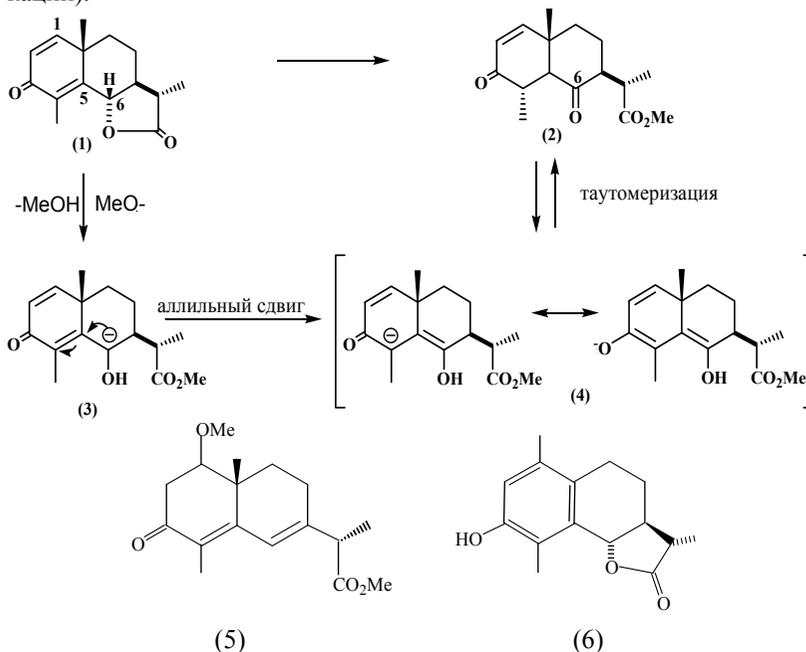
### Синтез дегидро- $\alpha$ -сантонины и механизм образования оксо-эфиров

***А.Н. Искандеров, С.Б. Абеуова, А.Т. Омарова, А.Н. Искандеров***

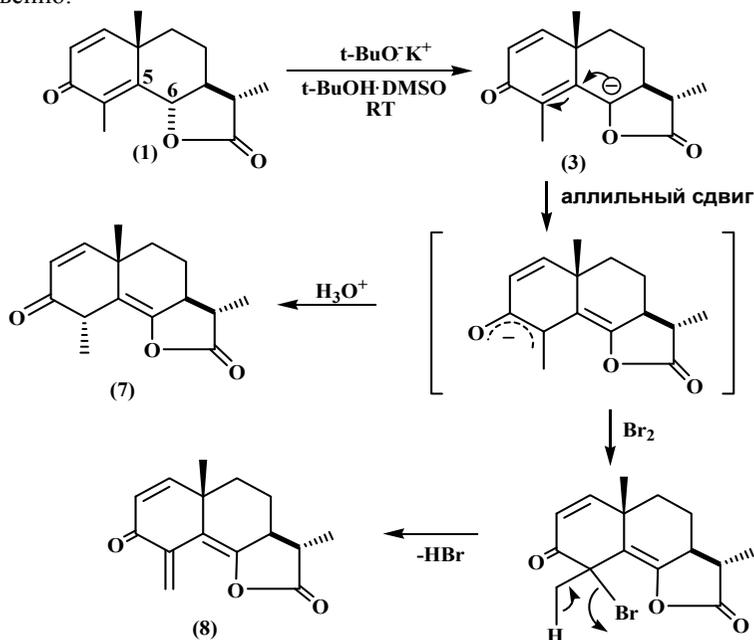
*Научный руководитель: д-р хим.наук, проф. Н. Мерхатулы  
 Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова  
 100028, dr.amantay@ya.ru*

Ранее нами было показано, что взаимодействие эвдесманонида  $\alpha$ -сантонины (1) с метанольным раствором хлористого водорода при кипячении, а также с метанолом в присутствии метилата натрия при кипячении в основном приводит к образованию продукта перэтерификации оксо-эфиру (2) с выходами 60 и 90 % соответственно [1-3]. Минорными же продуктами при кислотной перэтерификации являются метокси-эфир (5) и десматропсантонин (6), выходы которых составляют 15 и 5 %.

Образование неожиданной оксо-группы в 6 положении соединения (2), по-видимому, происходит вследствие аллильной перегруппировки промежуточного гидроксиэфира (3) и дальнейшей таутомеризации ключевого енола (4) (в условиях реакции щелочной перэтерификации).



С целью доказательства механизма образования *оксо*-группы при  $C_6$  соединения (2) в условиях щелочной перегэтерификации сантонина (1) (выход составляет 90 %) мы изучили карбанионную аллильную перегруппировку (1) в суперосновной среде и в результате синтезировали эвдесманолиды (7) и (8) с выходами 95 и 96 % соответственно.



Как видно из данной схемы, в соединениях (7) и (8) как и в ключевом еноле (4) имеется  $C_5\text{-}C_6$  двойная связь, которая и ответственна за образование *оксо*-группы в 6 положении эфира (2).

Строение полученных эвдесманолидов (7) и (8) установлены на основании данных УФ-, ИК-, ЯМР- $^1\text{H}$  и масс-спектрологии.

### Список литературы

1. Мерхатулы Н., Жокжанова С.К., Балмагамбетова Л.Т., Адекенов С.М. // Журн. общей химии. 2006. Т. 76. № 8. С. 1401-1402.
2. Мерхатулы Н., Балмагамбетова Л.Т., Смоленков Ю.Ю. // Вестник КарГУ. Серия химия. 2010. № 4 (40). С. 47-50.
3. Мерхатулы Н., Абеуова С.Б., Омарова А.Т. // Хим. журн. Казахстана. 2012. Выпуск (38). С. 126-128.

## Тозилатные соли диазония в некаталитической реакции Меервейна

*Р.Г. Калинин*

*Научный руководитель — д.х.н., профессор Е.А. Краснокутская*

*Томский политехнический университет*

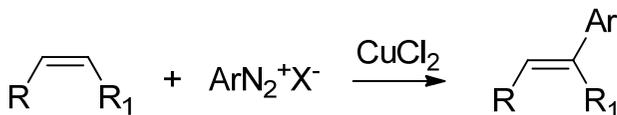
*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, rodionkalinin@gmail.com*

*ООО «НИОСТ»*

*634067, г. Томск, Кузовлевский тракт, 2 стр. 270*

Реакция Меервейна, представляющая собой взаимодействие арилдиазониевых солей с непредельными соединениями, является весьма ценный методом в формировании новой С-С связи (Схема 1), благодаря доступности широкого спектра непредельных соединений и ароматических аминов.

Схема 1. Реакция Меервейна катализируемая солями меди в общем виде



В классической реакции Меервейна в качестве катализатора используется хлорид меди (II) или хлорид меди (I) [1, 2]. Известен также вариант реакции Меервейна с использованием палладия (реакция Хека с солями диазония) [3].

В литературе описан метод, в котором не используют катализаторы на основе переходных металлов. Реакция протекает под влиянием ацетата натрия или калия [4], выходы достигают 93 %.

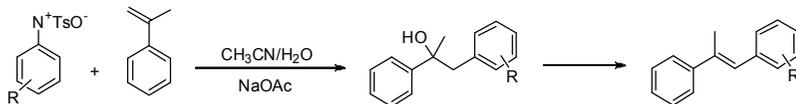
Целью данной работы является изучение реакционной способности стабильных тозилатных солей диазония [5] в некаталитической реакции Меервейна. В качестве объектов исследования использовали ароматические амины и замещенные ароматические непредельные соединения.

Тозилатные соли диазония были получены диазотированием ароматических аминов *трет*-бутилнитритом в среде уксусной кислоты в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. Выделение солей диазония проводилось высаживанием из реакционной смеси холодным диэтиловым эфиром. Структура солей диазония подтверждалась данными ЯМР-спектроскопии.

Взаимодействие тозилатных солей диазония с непредельными соединениями и эквимольным количеством ацетата натрия в среде ацетонитрил-вода при комнатной температуре приводит к образованию спиртов, при выделении которых с помощью колоночной хроматогра-

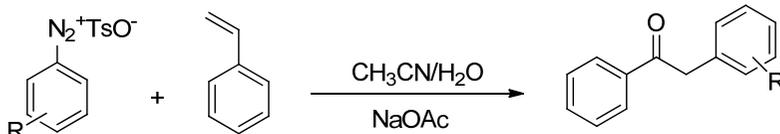
фии часто наблюдается самопроизвольная дегидратация с образованием стильбенов (Схема 2).

Схема 2. Присоединение соли диазония по кратной связи с последующим образованием стильбена



Взаимодействие тозилатных солей диазония с 1,2-незамещенными стиrolами приводит к образованию кетонов (Схема 3). Механизм данной реакции изучен в недостаточной степени.

Схема 3. Присоединение соли диазония к стиrolу с образованием кетона



Продукты реакции выделялись в индивидуальном виде с помощью колоночной хроматографии. Структура соединений была установлена с помощью спектроскопии ЯМР, ИК, ГХ-МС.

Таким образом, исследована реакционная способность тозилатных солей диазония в реакции Меервейна. Показано влияние структуры исходного непредельного соединения, соотношения реагентов, температуры, pH реакционной среды на протекание реакции.

### Список литературы

1. Meerwein, H.; Buchner, E.; van Emster, K.J. Prakt. Chem. 1939, 152, 237.
2. Rondstedt, C.S., Jr. Org. React. 1976, 24, 225.
3. Francois-Xavier, F.; Karinne, M., and others. Chem. A European Jr. 2010, 16, 5191-5204.
4. Carmela, M.; Jeffrey, M.; Francis, G., and others. J. Org. Chem. 2007, 72, 1856-1858.
5. Filimonov, V.D.; Trusova, M.; Postnikov, P.; Krasnokutskaya, E.A.; and others. Org. Let. 2008, 10, 18.

## Синтез пиридил трифторметансульфонатов через диазотирование аминопиридинов в пасте ДМСО

*А.Ж. Касанова<sup>1</sup>*

*Научный руководитель д.х.н., профессор Е.А. Краснокутская<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>ПГУ им. С. Торайгырова*

*г. Павлодар, республика Казахстан*

*<sup>2</sup>Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, asiyakass@mail.ru*

Пиридил трифторметансульфонаты являются ценными продуктами органического синтеза [1]. В настоящее время основным методом получения этих соединений является взаимодействие гидроксипиридинов с ангидридом или хлорангидридом трифторметансульфокислоты в среде органического растворителя [2 - 4]. Указанный метод дорог, не отвечает требованиям «Зеленой химии», кроме того отсутствует информация о возможности его использования для синтеза широкого ряда пиридил трифторметансульфонатов.

Цель данной работы – разработка экономичного, отвечающего требованиям «Зеленой химии» метода синтеза пиридил трифторметансульфонатов.

Впервые показано, что аминопридины (**1a-e**) при комнатной температуре под действием  $\text{NaNO}_2$ , TfOH в присутствии стехиометрических количеств ДМСО превращаются в соответствующие пиридил трифторметансульфонаты (**2a-e**) с выходами от умеренных до хороших (схема 1). Мольное соотношение компонентов реакции составляет субстрат : TfOH :  $\text{NaNO}_2$  : ДМСО 1 : 3 : 2 : 1,3.

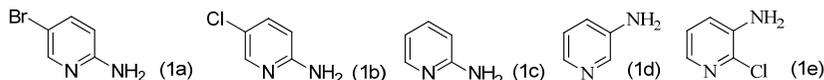
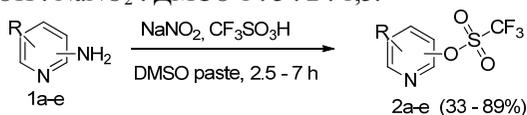


Схема 1.

Важно отметить, что во всех случаях наблюдалась полная конверсия исходных аминопиридинов (**1 a-e**) и в реакционной смеси не было зафиксировано присутствие гидроксипиридинов. При этом медленнее всего реагировал 2-аминопиридин (**1c**), что согласуется с известными данными о реакционной способности этого соединения в реакциях диазотирования. Препаративный выход 2-пиридилтрифлата (**2c**) не пре-

вышал 33 %, хотя этот факт мы объясняем высокой летучестью соединения.

Интересно, что введение хлора и брома в 5-положение 2-аминопиридинов (**1a** и **1b**) приводит к повышению скорости реакции. При этом 2-амино-5-хлорпиридин (**1b**) превращается в соответствующий трифлат (**2b**) быстрее, чем 3-аминопиридин (**1d**), который, как известно, в реакции diazотирования подобен анилинам.

Предлагаемый метод носит препаративный характер, т.е. может быть использован как для получения малых (2 ммоль), так и более значительных (5 ммоль) количеств целевых продуктов (2a – e). Структура соединений (2a – e) доказывалась методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Таким образом, мы предлагаем экономичный, простой и экологически безопасный метод синтеза пиридил трифторметансульфонатов из аминопиридинов через последовательное diazотирование и замену diazогруппы на трифлатную группу.

### Список литературы

1. Maloney K.M., Nwakupda E., Kuethe T.J., Yin J. // J.Org.Chem. 2009. № 74. С. 5111 – 5114. Draper T.L., Beiley T.R. // Synlett. 1995. № 2. С. 157 – 158.
2. Keumi T., Yoshimura K., Shimada M., Kitajima H. // Bull.Chem.Soc.Jpn. 1988. № 61. С. 455 – 459.
3. Seganish M.W., DeShong P. // J.Org.Chem. 2004. № 69. С. 1137 – 1143.
4. Kwong F.Y., Lai C.W., Yu M., Tian Y., Chan K.S. // Tetrahedron. 2003. № 59. С. 10295 – 10305.

### Получение пространственно-затрудненных дистирларенов

**Я.О. Кириченко**

*Научный руководитель – доцент, к. х. н., Т.А. Сарычева*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, ale\_ksi@mail.ru*

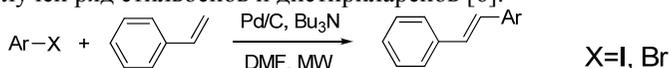
Стирларены относятся к ряду важнейших органических люминофоров. Среди них найдены эффективные активаторы для жидких и пластмассовых сцинтилляторов, оптические отбеливатели высокомолекулярных соединений, составляющие дневных флуоресцентных пигментов и красок [1], активных сред для квантовых генераторов, светозащитных средств и стабилизаторов для полиамидов и полиолефинов [2].

Но наиболее перспективным методом синтеза диарилэтиленов является реакция Хека [3]. Однако недостатком классического варианта

реакции Хека является большая продолжительность синтеза и потери палладия при использовании гомогенных катализаторов.

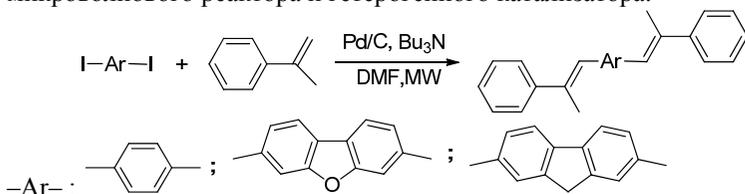
В последние годы появились сообщения о проведении реакции Хека с использованием ультразвука и микроволн, что значительно сокращает время синтеза [4, 5].

Ранее, нами был проведен синтез стирил- и дистириларенов реакцией Хека, с использованием палладия на угле в микроволновом реакторе. Был получен ряд стильбенов и дистириларенов [6].

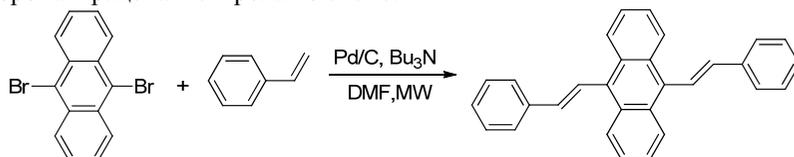


В последние годы появились интересные сообщения о флуоресцентных свойствах пространственно-затрудненных стириларенов [7].

В связи с возросшим интересом к пространственно-затрудненным дистириларенам, интенсивно люминесцирующих в разбавленных растворах, нами был получен ряд подобных соединений с использованием микроволнового реактора и гетерогенного катализатора.



9,10-дистирилантрацена синтезировали с использованием 9,10-дибромантрацена и стирола по схеме:



Реакцию проводили в микроволновом реакторе CEM Discover. В качестве растворителя использовали диметилформамид, что является необходимым при катализе металлами. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ. После окончания синтеза реакцию смесь выливали в воду, выпавший осадок отфильтровывали, сушили и кристаллизовали из подходящего растворителя.

### Список литературы

1. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. – 2-е изд. Перераб. – М.: Химия, 1984, 336 с.
2. Berman I.B. Lazing in same aromatic couples by means of energy transfer/ Berman I.B., Rokni M., Goldschmidt C.R. – Chem. Phys. Lett., 1973, v. 22, N 3, p. 458-460.

3. Heck R.F. Arylation, Methylation, and Carboxyalkylation of Olefins by Group 8 Metal Derivatives. – J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 20, p. 5518-5526.
4. An G., Ji X., Han J and Pan Y. Ultrasound-Promoted Ligand-Free Heck Reaction in Water // Synthetic Communications. 2011, v. 41, № 10, p. 1464 – 1471.
5. Bharat K.A., Krishna N.S. An efficient phosphine-free Heck reaction in water using Pd(L-Proline)<sub>2</sub> as the catalysts under microwave irradiation // J. Syn. Org. Chem. 2011, № 7, p. 1125-1131.
6. Цапко О.Л., Турова Я.О. Получение стириларенов реакцией Хека в микроволновом реакторе. – В сб.: Материалы XII всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием, Томск, 2011, с 212-214.
7. Yuning Hong, Jacky W.Y. Lam, Ben Zhong Tang Aggregation-induced emission // Chem. Soc. Rev. 2011, № 40, p. 5361-5388.

### Ацилирование сульфатного лигнина *o*-аминобензойной кислотой

**М.В. Клевцова, О.В. Радкина**

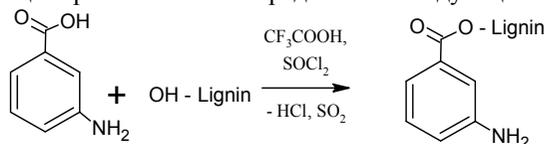
*Научный руководитель – к.х.н., доцент А.В. Протопопов  
ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет  
им. И.И. Ползунова»*

*656038 г. Барнаул, пр. Ленина, 46, vadandral@mail.ru*

Древесина может рассматриваться как лигнинный пластик, усиленный целлюлозными волокнами. Лигнин в древесине можно модифицировать вместе с другими компонентами древесины путём пластикации и разделением волокна, используя пар высокого давления и последующее горячее прессование с получением твёрдого картона. Многие миллионы тонн древесины перерабатываются ежегодно целлюлозно-бумажной промышленностью с целью отделения лигнина от целлюлозных волокон.

Ранее авторами [2, 3] была показана возможность синтеза сложных эфиров целлюлоз с ароматическими кислотами при ацилировании из ЛЦМ *o*-аминобензойной и салициловой кислотами. Целью настоящей работы являлось изучение процесса ацилирования лигнина *o*-аминобензойной кислотой в присутствии ТФУК и ТХ.

Процесс ацилирования можно представить следующей схемой:



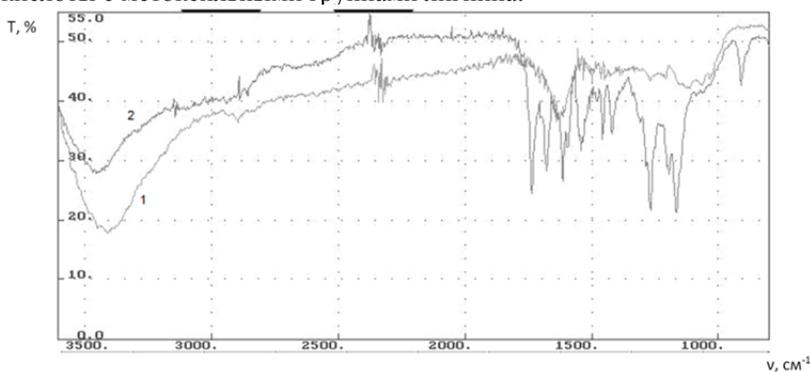
Полученный продукт осаждали в воду и промывали до нейтральной среды. По данным содержания связанной *o*-аминобензойной кислоты

была рассчитана степень замещения. Данные расчетов представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Содержание связанной о-аминобензойной кислоты в полученных о-аминобензоатах лигнина (%)

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°C)			
	25	35	45	55
1	16,49	17,28	17,87	19,21
2	19,42	20,58	20,60	20,90
3	19,64	21,36	21,86	22,29

С увеличением температуры и продолжительности синтеза наблюдается увеличение содержания связанной о-аминобензойной кислоты. Большие значения содержания связанной о-аминобензойной кислоты могут быть обусловлены реакцией замещения хлорангидрида о-аминобензойной кислоты с метоксильными группами лигнина.



**Рисунок 1.** ИК-спектр сульфатного лигнина (1) и ацилированного лигнина (2)

Анализ методом ИК – спектроскопии (рисунок 1) показал наличие полос поглощения в области  $3600\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  характерных для полос поглощения валентных колебаний  $\text{NH}_2$  и  $\text{OH}$ -групп, при этом интенсивность полосы поглощения значительно ниже, чем у чистого лигнина и смещена к области  $3200\text{ см}^{-1}$ , что говорит о преобладании аминогрупп введенной кислоты. Полоса поглощения в области  $1730\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ , имеющая большую интенсивность, характерна для валентных колебаний  $\text{CO}$  – групп в сложных эфирах, и подтверждает образование о-аминобензоата лигнина с высоким содержанием в связанном виде о-аминобензойной кислоты.

### Список литературы

- Новиков О.Н. Пути глубокой переработки лигнина по безотходной технологии // <http://www.ekolog.irks.ru/page4.html>

2. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2006, № 2 Т. 1. - С. 129-131.
3. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин. Модифицирование древесины осины с целью получения м-аминобензоатов целлюлозы // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2010, № 3. - С. 225-228.

## **Синтез природного фенолгликозида гелицина и его производных**

*М.А. Ключенко*

*Научный руководитель: инженер Е.В. Степанова*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, klyuchenkomaksim@mail.ru*

В природе существует большое разнообразие фенолгликозидов, содержащих остатки бензойных и других органических кислот в глюкозной части. Эти соединения содержатся в экстракте коры осины, и вызывают интерес с точки зрения фармакологии. Кора осины - давно известное народное средство, хорошо зарекомендовавшее себя при целой гамме заболеваний различных органов и систем, как противопаразитарное средство [1], а также обладающее противовоспалительным действием, противоопухолевой активностью, антиоксидантными свойствами, антивирусными свойствами [2].

К фенолгликозидам относится интересующее соединение гелицин **3**, агликоном которого является остаток салицилового альдегида. Гелицин **3** впервые был получен химическим синтезом еще в 1879 году [3], бензоилгелицин **7** был получен в результате окисления природного соединения популина выделенного из тополя дельтовидного (*Populus grandidentata*) [4], но его структура была доказана только косвенными методами. Таким образом, нашей задачей является получение бензоилгелицина **7** направленным синтезом и дальнейшее восстановление его до природного гликозида популина. Также нашей задачей является получение различных бензоил-производных гелицина в количествах, достаточных для их дальнейшего медицинского изучения.

В рамках данной работы был осуществлен синтез гелицина и его бензоил-производного замещенного по шестому положению, 6-бензоилгелицина **7**.

Гликозидный донор ацетобромглюкозу (АБГ) **1** синтезировали из глюкозы, путем ацилирования, с последующим бромированием (рис. 1). Синтез ацетилгелицина **2** осуществлялся путем реакции салицилового альдегида с АБГ **1** в присутствии щелочи. Полученный ацетилгелицин **2** подвергли дезацетилированию с использованием си-

стеми  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{ONa}$  с получением гелицина **3**. Гелицин **3** тритилировали трифенилхлорметаном и ацетилировали с получением соединения **4**, в котором далее снимали тритильную группу с получением триацетилгелицина **5**.

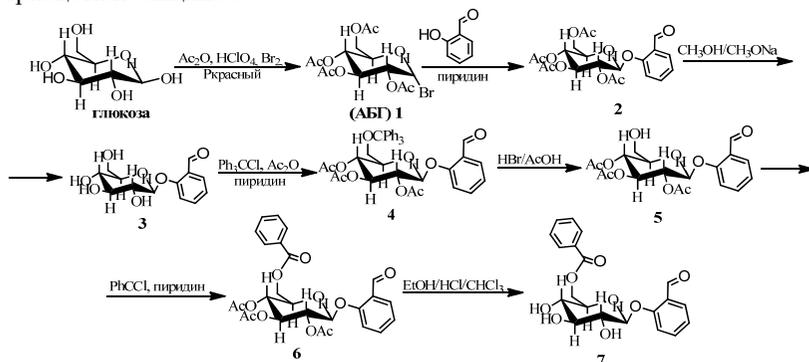


Рис. 1. Схема синтеза гелицина и 6-тетраацетлбензоилгелицина

Соединение **5** бензоилировали по свободному гидроксилу с получением полного ацетата бензоил-гелицина **6**. Последней стадией синтеза было селективное снятие ацетильных групп с сохранением бензольной и получением целевого соединения бензоил-гелицина **7**.

Таким образом, в данной работе впервые направленным химическим синтезом был получен бензоил-гелицин, производное природного гликозида гелицина, замещенное по шестому гидроксилу глюкозы. Полученный нами гликозид является предшественником другого природного фенолгликозида популина.

### Список литературы

1. A. Michael, "On the Synthesis of Helicin and Phenolglucoside" *Am. Chem. J.*, 1879, 1, 305.
2. Pearl I.A., Darling S.F. Studies on the Barks of the Family Salicaceae. I. Tremuloidin, a New Glucoside from the Bark of *Populus tremuloides*. *J. Org. Chem.*, 1959, 24 (6), pp 731–735.
3. Zhang X.F., Thuong P.T., Min B.S. Phenolic Glycosides with Antioxidant Activity from the Stem Bark of *Populus davidiana*. *J. Nat. Prod.*, 2006, 69 (9), 1370–1373.
4. Van Hoof L., Torre J., Corthout L.A. Plant Antiviral Agents, VI. Isolation of Antiviral Phenolic Glucosides from *Populus Cultivar Beaupre* by Droplet Counter-Current Chromatography. *J. Nat. Prod.*, 1989, 52 (4), 875–878 c.

## Изучение гумусовых кислот натурального сапропеля

*А.С. Подпругин, В.А. Коршиков*

*Научный руководитель – д.х.н., профессор, Г.Л. Рыжова*

*Томский государственный университет*

*634050, Томск, пр. Ленина, 36, Shonodark@gmail.com*

Сапропели – молодое органоминеральное придонное отложение пресных водоёмов, содержащее целую гамму биологически активных соединений (БАС), встречающихся в живой природе. Одними из наиболее представительной в количественном отношении группой БАС являются гуминовые кислоты, которые также являются специфической составляющей данной системы. Соединения, входящие в комплекс гуминовых веществ, обладают сложной химической структурой и широким спектром биологической активности, и являются перспективным объектом для фармации.

Для разработки экологически безопасной глубокой переработки этого сырья в продукты функционального назначения необходимо изучать состав и строение содержащихся в нём биологически активных веществ (БАС), в особенности гуминовых веществ. Гуминовые кислоты (ГК), гиматомелановые кислоты (ГМК) и фульвокислоты (ФК) в литературе часто обозначают общим термином «гумусовые кислоты» (ГСК).

В общем виде брутто-формулу ГСК можно записать следующим образом:  $C_xH_yN_zO_pS_qM_r(Al_2O_3)_i(SiO_2)_m(H_2O)_n$  (где М - ионы металлов: x, y, z, p, q, l, m, n - стехиометрические коэффициенты).

В качестве объекта исследования нами был использован натуральный сапропель озера Карасёвое (Томская область). Определение воды и летучих веществ в пробе производилось методом высушивания до постоянного веса. Выделение и разделение гумусовых кислот производилось согласно методике, предложенной в своих исследованиях И.В. Тюриным [1]. Содержание данных веществ составило 11,89 % от массы сухого вещества пробы, что подтверждает целесообразность использования сапропеля в качестве источника гумусовых кислот. ИК-спектры субстанций гумусовых кислот получены на ИК-спектрометре Thermo Electron Company Nicolet 6700 с приставкой Smart Orbit adapter. Основные три полосы, наиболее характерные для ИК-спектров гуминовых кислот:  $3400\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания ОН, связанных водородной связью),  $1725\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания С=О карбоксильных групп) и  $1600\text{-}1650\text{ см}^{-1}$  (плоскостные колебания С=C сопряжённых групп в ароматических структурах) [2, 3]. Полученные ИК-спектры ГК, ГМК и ФК аналогичны по форме. Основные характеристиче-

ские частоты обнаружены во всех образцах. Сравнение оптических плотностей полос поглощения функциональных кислородсодержащих групп и алкильных заместителей к ароматическим фрагментам в спектре ГК показало преобладание ароматических структур над алкильными, карбонильными, эфирными; в спектре ГМК, напротив, преобладают алкильные структуры; в спектре ФК отмечено преобладание кислородсодержащих структур над ароматическими и алкильными. В содержании спиртовых, углеводных эфирных фрагментов особых различий между ГК, ФК и ГМК не выявлено. Из всех спектров в спектре ГК наиболее отчетливо проявляется полоса поглощения, соответствующая  $\nu_{C=C}$  ароматических структур, что указывает на большую долю конденсированных «ядер» в составе молекул ГК. Можно предположить, основываясь на сравнении полос поглощения, что в структуре всех ГСК преобладают алифатические фрагменты с карбоксильными группами и их функциональными производными.

Термический анализ выполнялся на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449 в атмосфере воздуха. Нагрев производился в интервале 20-1000 °С, скорость подъема температуры 10 °/мин. Все термограммы характеризуются наличием типичных для данного класса соединений эндо- и экзо-термоэффектов, подтверждающих двучленность структуры гумусовых кислот. Сравнительная оценка соотношения ароматических структур и открытых периферических цепей в макромолекулах гумусовых кислот по форме полос поглощения в ИК-спектрах подтверждается методом термоанализа (соотношением потерь массы образца в соответствующих температурных интервалах).

### Список литературы

1. Казицина Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Химия, 1971. 264 с.
  2. И.Д. Комиссаров, Л.Ф. Логинов, И.Н. Стрельцова // Гуминовые препараты. Научные труды ТСХИ. Тюмень. 1971. Том. 14. С. 75-91.
  3. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1981. 271 с.
-

## Исследование взаимодействия арилдиазоний тетрафторборатных солей с фенилацетиленом меди в присутствии комплекса цинка

*Н.В. Крахалева, М.А. Морозова*

*Научный руководитель — к.х.н., доцент М.Е. Трусова*

*Томский политехнический университет*

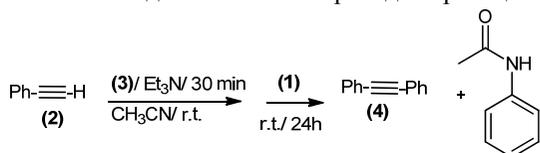
*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, natasha\_krahaley@mail.ru*

Ароматические соли диазония являются весьма важным классом органических соединений. Диазосоединения являются необходимым исходным материалом для синтеза веществ самого разнообразного характера и играют огромную роль в производстве лекарственных средств.

Огромную роль диазониевые соли играют в реакциях катализируемых палладием. Описано многообразие палладий-катализируемых реакций образования С-С связей с участием диазониевых солей. Так же известно, что в присутствии трифлата цинка, с промежуточным образованием комплекса, происходит формирование новых С-С связей [1].

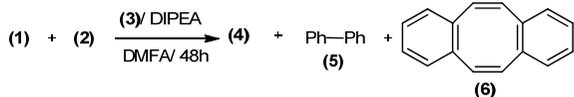
Целью данной работы, является исследование взаимодействия арилдиазоний тетрафторборатных солей с фенилацетиленом в присутствии комплекса цинка.

Комплекс цинка был нами получен по известной методике [1]. Для исследования взаимодействия полученного комплекса цинка с фенилацетиленом и солью диазония была проведена реакция по схеме:



После 24 часов проба на присутствие соли в реакционной массе исчезла и в продуктах реакции мы обнаружили ацетонирид и толана.

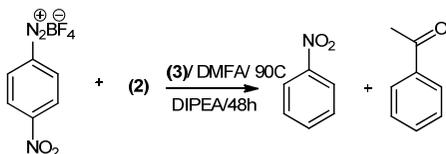
Нами было сделано предположение, что ацетонирид является продуктом взаимодействия растворителя и субстрата, поэтому было решено заменить растворитель на диметилформамид. Выбор был основан на том, что данный растворитель является апротонным.



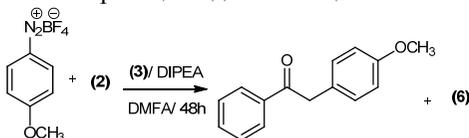
В продуктах реакции наблюдаются следы (4) и (5), но основным продуктом реакции является продукт димеризации фенилацетилена - 1,2:5,6-дибензциклооктатетраен.

Полученный нами толан имеет важное практическое значение, так как он является промежуточным продуктам получения различных гетероциклов, так же из него получают титан и различные алюминий содержащие соединения [2].

Известно, что заместители в пара-положении меняют активность солей диазония, поэтому для дальнейшего исследования было решено заменить субстрат. Предварительно мы исследовали стабильность п-нитроарилдиазоний тетрафторборатной соли в среде диметилформамида при нагревании, в продуктах реакции наблюдались только продукт восстановления соли диазония и продукт взаимодействия катионов соли диазония с образованием симметричного бифенила. Толан не был обнаружен. При добавлении **(2)** и диизопропилэтиламина в продуктах реакции наблюдается продукт восстановления соли диазония – нитробензол и продукт взаимодействия растворителя и реагента – ацетофенон.



При исследовании пара-метоксиарилдиазоний тетрафторборатной соли в тех же условиях реакция идет по общей схеме:



Продуктами реакции являются продукт **(6)** и 2-(пара-метоксифенил) ацетофенон.

Таким образом, в присутствии комплекса цинка реакция идет по тому же механизму, что и в присутствии комплексов палладия. И благодаря своей большей доступности, комплекс цинка более перспективный катализатор для реакций образования новых С-С связей.

### Список литературы

1. E. Frantz et al, Catalytic in Situ Ceneration of Zn(II)-Alkynilides under Mild Conditions: A Novel C=N Addition Process Utilizing Terminal Acetylenes // American Chemical Society, 1999, 121, 11245 – 11246.
2. Химия ацетиленовых соединений, под ред. Г.Г. Вийе, пер. с англ., М., 1973.

## Одностадийный метод получения амидов по Бекману в среде муравьиной кислоты

**В.Ю.Куксёнок, В.В. Штрыкова**

*Научный руководитель — д.х.н., проф. Филимонов В.Д.*

*Томский политехнический университет*

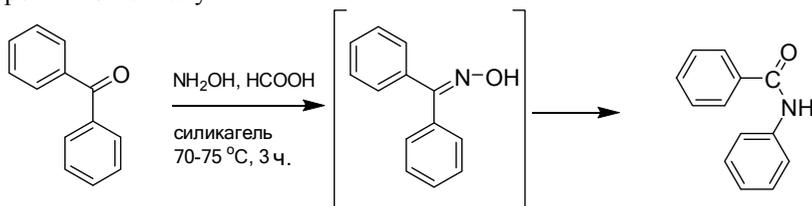
*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, vera.kuksenok@mail.ru*

Одним из способов получения замещённых бензгидрилмочевин, проявляющих противосудорожную активность, является реакция бензгидриламинов с различными органическими и неорганическими субстратами [1]. Вследствие этого возникла необходимость в разработке удобного метода синтеза замещённых бензгидриламинов из соответствующих бензофенонов. Часто используемая для данных целей реакция Лейкарта-Валлаха имеет ряд недостатков, таких как высокая температура проведения процесса (150-200 °С), длительное протекание реакции и низкое качество получаемого продукта.

В качестве альтернативного метода синтеза бензгидриламинов было предложено получение оксимов бензофенонов и их последующее восстановление.

Синтез оксима бензофенона не вызвал никаких затруднений. Однако последующее восстановление кетоксима не привело к получению целевого амина, хотя для этого были апробированы различные восстанавливающие системы ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4/\text{TiCl}_3$ ,  $\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{LiAlH}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}/\text{AcOH}$ ,  $\text{SnCl}_2/\text{HCl}$ ,  $\text{Fe}/\text{HCl}$ ).

Вследствие этого возникла мысль провести реакцию бензофенона с гидроксиламином в муравьиной кислоте по типу реакции Лейкарта-Валлаха, но при температуре, не превышающей 100 °С. Методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  было определено, что структура полученного соединения соответствует бензанилиду, т.е. продукту реакции перегруппировки по Бекману.



Как известно, перегруппировка Бекмана, представляющая собой изомеризацию кетоксимов в N-замещенные амиды карбоновых кислот, происходит под действием различных кислотных водоотнимающих агентов (полифосфорных кислот,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PCl}_5$ , хлорангидридов сульфокислот и карбоновых кислот и др.) и осуществляется в интервале тем-

ператур от 100 до 150 °С [2]. Чаще всего синтез кетоксимов является отдельной стадией, хотя имеются немногочисленные примеры их получения *in situ* [3-5].

Таким образом, был найден простой одностадийный метод получения анилидов ароматических кислот из соответствующих бензофенонов в присутствии муравьиной кислоты.

В дальнейшем представленный метод был усовершенствован применением в качестве водоотнимающего агента силикагеля. При этом удалось повысить выход (94-98 %) и качество (контроль методом ВЭЖХ и по температуре плавления) получаемого амида.

Преимуществами данного метода являются: отсутствие необходимости выделения промежуточного оксима, относительно низкая температура процесса (70-75 °С), непродолжительное время реакции, близкие к количественным выходы.

Предложенный метод получения анилидов был апробирован на ряде карбонильных субстратов.

Субстрат	Продукт	Время реакции, ч	Выход, %	Тпл, °С
Бензофенон	бензанилид	2.5	98	163
м-Хлорбензофенон	N-(3-хлорфенил)-бензамид	3	97	112-113
Ацетофенон	ацетанилид	3	95	115-116
Ацетон	N-метилацетамид	3.5	94	28-30

Продукты реакции перегруппировки по Бекману находят широкое применение в промышленности и в анализе строения кетонов.

Особый интерес может вызвать использование перегруппировки Бекмана для определения изомерного состава несимметричных кетоксимов, поскольку данная реакция обладает стереоспецифичностью: всегда мигрирует радикал, находящийся в транс-положении к гидроксилу.

### Список литературы

1. Вишнякова Т.П., Голубева И.А., Глебова Е.В. // Успехи химии. 1985. Т. LIV. № 3. С. 429-449.
2. Smith, M.B.; March, J. March's Advanced Organic Chemistry, 6th ed. New York: Wiley, 2007. 2357 p.
3. Hosseini-Sarvari, M.; Sharghi, H. // Journal of Chemical Research. 2006. Volume 2006, Number 3. pp. 205-208.
4. Sharghi, H.; Hosseini, M. // Journal of Chemical Research. 2003. Volume 2003, Number 3. pp. 176-178.
5. Sharghi, H.; Hosseini, M. // Synthesis. 2002. Issue 8. pp. 1057-1059.

## Получение моно-бром-производных алканов с помощью фторгалогенатов щелочноземельных металлов

*И.А. Курский, В.И. Соболев, В.Б. Радченко*

*Научный руководитель: доцент, Р.В. Оствальд*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, kursikk@sibmail.com*

С целью дальнейшего развития результатов, представленных в предыдущей работе [1] по исследованию свойств тетрафторобромата бария (ТФББ) относительно различных органических субстратов, был исследован процесс взаимодействия ТФББ и предельных углеводородов на примере гексана, гептана, октана и нонана. Предварительные эксперименты, проведенные с вышеупомянутыми алканами, показали принципиальную возможность селективного получения моно-бром-производных алканов с применением ТФББ. Наиболее эффективно показал себя процесс взаимодействия ТФББ с н-гексаном; исследованию этого процесса посвящена данная работа.

Для протекания снижения интенсивности реакции взаимодействия в работе использовался раствор н-гексана во фреоне-113, который инертен по отношению к ТФББ. Наиболее эффективным является 5 – кратное разбавление органического субстрата фреоном-113. Данный прием успешно зарекомендовал себя при синтезе самих тетрафтороброматов из фторидов щелочных и щелочноземельных металлов и трифторида брома [7, 8].

Для эмпирического определения оптимального соотношения н-гексана и ТФББ мы использовали различные мольные соотношения реагентов и навески.

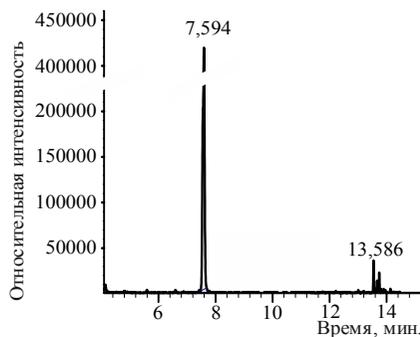
Результаты ГХ/МС анализа представлены на рис. 1.

Из рис. 1(а)-(д) видно, что во всех пробах содержится 3-бромгексан, фреон-113 и исходный н-гексан.

Для определения наиболее эффективного соотношения н-гексана и ТФББ с целью получения 3-бромгексана нами был проведен полуквантитативный анализ содержания в пробах 3-бромгексана по процентному соотношению площадей пиков.

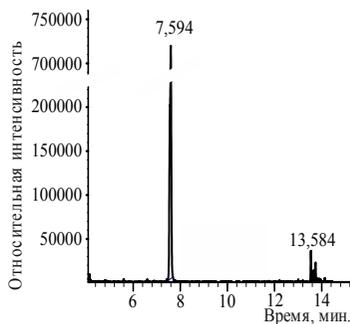
### Выводы

Тетрафторобромат бария ( $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ , ТФББ) демонстрирует повышенную реакционную способность по отношению к такому классу органических соединений, как предельные углеводороды. Главным продуктом взаимодействия является 3-бромгексан, что указывает на преимущественные процессы бромирования углеводородной цепи алкана.



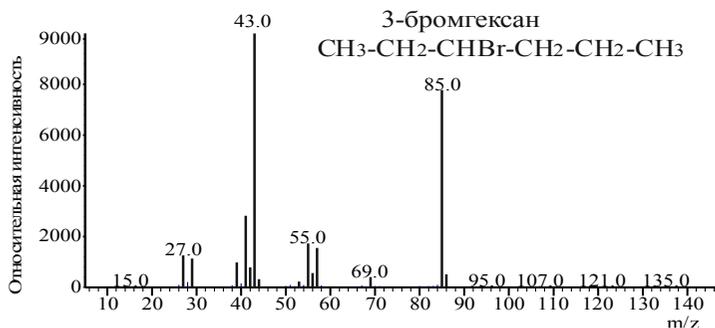
а) Мольное соотношение н-гексан/ТФББ=3/1

7,594 мин. – 3-бромгексан; 13,586 мин. – 1,2-дибромгексан



б) Мольное соотношение н-гексан/ТФББ=7/1

7,594 мин. – 3-бромгексан; 13,584 мин. – 1,2-дибромгексан



в) Масс-спектр обнаруженного 3-бромгексана

Рис. 1. Результаты ХМС продуктов взаимодействия н-гексана и  $\text{Va}(\text{BrF}_4)_2$

### Список литературы

1. Фторгалогенаты щелочных и щелочноземельных металлов в органическом синтезе / В.И. Соболев, В.Б. Радченко, С.И. Ивлев, Р.В. Оствальд, В.Д. Филимонов, И.И. Жерин // Известия Томского политехнического университета / ТПУ. – 2013. – Т. 321. – ...
2. Соболев В.И. Синтез тетрафтороброматов щелочноземельных металлов // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием, Томск, 11-13 Мая 2011. – Томск: ТПУ. – 2011. – Т. 2 – С. 138-139.

### Исследование взаимодействия тетрафтороброматов Ва и К с органическими углеводородами

***И.А. Курский, В.Б. Радченко, В.И. Соболев***

*Научный руководитель – доцент, к.х.н. Р.В. Оствальд  
Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, kursikk@sibmail.com*

*Оборудование.* Спектры газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХМС) продуктов взаимодействия снимались с помощью квадрупольного хромато-масс-спектрометра TRACE DSQ на базе Научно-аналитического центра ТПУ. Анализ проводился при следующих параметрах: температура испарителя – 280 °С; температура термостата – от 40 °С до 300 °С; скорость нагрева – 10 °С/мин; диапазон сканирования масс – 33-350 а.е.м.

*Взаимодействие  $KBrF_4$  и НБДТ.* При мольном соотношении 3:1 наблюдалось мгновенное активное выделение газообразных продуктов в виде белого дыма, разогрев смеси и образование маслянистой коричневой массы.

*Взаимодействие  $Va(BrF_4)_2$  и НБДТ в мольном соотношении 3:1.* Аналогично предыдущему опыту проведена реакция  $KBrF_4$  и НБДТ в соотношении 3:1.

*Взаимодействие раствора НБДТ в ацетонитриле и  $KBrF_4$ .* В рассматриваемом случае 100 мг НБДТ растворялись в ацетонитриле в 5-кратном мольном избытке (80 мкл). В раствор засыпался  $KBrF_4$  с трехкратным мольным избытком (183 мг) относительно НБДТ при интенсивном перемешивании. Тетрафторброматы главным образом стимулируют разложение НБДТ до 4-нитрофенил-4-метилбензолсульфоната и вызывают бромирование тозилатного остатка. В случае реакций в ацетонитриле наблюдается и процесс восстановления НБДТ.

*Взаимодействие  $Va(BrF_4)_2$  с нитробензолом.* Реакция проводилась при заведомом избытке нитробензола. В этом случае навеска  $Va(BrF_4)_2$  массой 420 мг добавлялась к предварительно охлаждённому нитробензолу в количестве до +6 °С в количестве 5 мл. При оттаивании нитробензола наблюдалось пожелтение жидкой фазы и выпадение в осадок белых кристаллов – предположительно  $VaF_2$ . Отсутствие качественной реакции ТФББ с водой говорит об окончании процесса. Результаты ХМС представлены на рис. 1.

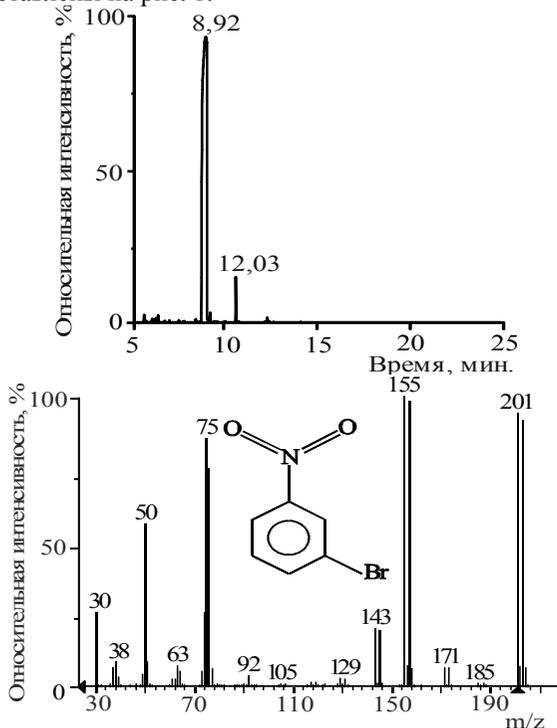


Рис. 1. Результаты ХМС продуктов взаимодействия нитробензола и  $Va(BrF_4)_2$ ; 8,92 мин. – нитробензол; 12,03 мин. – 3-бромнитробензол

*Взаимодействие  $KBrF_4$  и стирола.* Анализ реакционной массы методом ХМС (рис. 2) показывает наличие многих продуктов.

Из них удалось идентифицировать 1,2-дибромэтилбензол и 1-(2-бромэтил)-3-фторбензол, что указывает на процессы бромирования двойной связи стирола и фторирования ароматического кольца [17]. Таким образом, показана высокая активность ТФБК по отношению к стирилу и связанная с этим низкая селективность реакций. Тем не ме-

нее, наличие в продуктах 1,2-дибромэтилбензола и 1-(2-бромэтил)-3-фторбензола указывает на перспективность данного процесса при дальнейшей оптимизации условий.

### Выводы

При взаимодействии реагентов преобладают реакции разложения диазониевой соли с образованием продукта нуклеофильного замещения диазониевой группы анионом и электрофильное бромирование. Последняя реакция доминирует в случае нитробензола, что подтверждает сходство химического поведения тетрафтороброматов калия и бария и трифторида брома.

### Список литературы

1. Фторгалогенаты щелочных и щелочноземельных металлов в органическом синтезе / В.И. Соболев, В.Б. Радченко, С.И. Ивлев, Р.В. Оствальд, В.Д. Филимонов, И.И. Жерин // Известия Томского политехнического университета / ТПУ. – 2013. – Т. 321. – ...
2. Соболев В.И. Синтез тетрафтороброматов щелочноземельных металлов // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием, Томск, 11-13 Мая 2011. – Томск: ТПУ. – 2011. – Т. 2 – С. 138-139.

### Синтез и идентификация лактида и гликолида

***Д.Н. Лыткина<sup>1</sup>, М.А. Поздняков<sup>1</sup>, Е.В. Зенкова<sup>2</sup>, В.В. Ботвин<sup>1</sup>***

*Научный руководитель: профессор, д.х.н. А. Г. Филимошкин<sup>1, 2</sup>*

<sup>1</sup> *Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,*

<sup>2</sup> *Томский политехнический университет*

*Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050, darya-lytkina@yandex.ru*

Полимеры и сополимеры на основе оксикислот являются уникальными продуктами, поскольку являются биосовместимыми и биоразлагаемыми материалами. Использование их в качестве упаковочного материала и в медицине обусловлено тем, что в живых организмах и в биосфере они полностью разлагаются на нетоксичные продукты – углекислый газ и воду [1]. Полилактид и полигликолид производятся в промышленном масштабе, в литературе их иногда называют полимолочной и полигликолевой кислотами соответственно. Их получают полимеризацией с раскрытием цикла соответствующих циклических диэфиров – гликолида и лактида.

Синтез циклических диэфиров проводили в несколько этапов – каталитической олигомеризацией соответствующих оксикислот с последующей деполимеризацией полученных олигомеров и вакуумной отгонкой диэфиров. В качестве исходных веществ для синтеза диэфиров служили олигомеры гликолевой и молочной кислот со степенью полимеризации около 10.

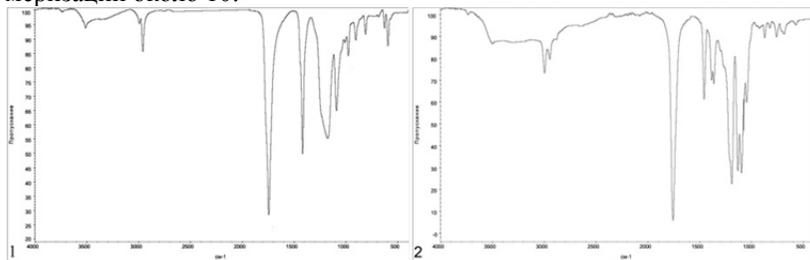


Рис. 2. ИК-спектры олигомеров гликолевой (1) и молочной (2) кислот

Для конверсии олигомеров в циклические диэфиры в трёхгорлую колбу, снабжённую капилляром для азота, термометром и насадкой Вюрца с холодильником, охлаждаемой колбой-приёмником, ловушкой и вакуумным насосом, загружали порошок олигомера и 2 масс % хлорида олова (IV) в качестве катализатора. Продували установку азотом, давление понижали до 10 – 15 мм. рт. ст, подавали в рубашку холодильника воду с температурой 90 °С и включали нагрев. Систему выдерживали при 270-280 °С и 10-15 мм. рт. ст в течение 2 часов. Перемешивание смеси в колбе осуществляли током сухого, дополнительно очищенного от кислорода, азота из центральной магистрали. Образующиеся циклические диэфиры выносятся током азота и накапливаются в охлаждаемой льдом колбе-приёмнике. Выход лактида составляет 80 %, гликолида – 73 %. Для предотвращения выноса продукта в вакуумную магистраль, использовали охлаждаемую льдом ловушку. Очистку циклических диэфиров проводили перекристаллизацией из сухого нагретого до 65 °С этилацетата [2]. Осадок отфильтровывали и сушили в вакуум-сушильном шкафу при 30 °С. Идентификацию продуктов проводили методом ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования.

Таким образом, проведен многократный синтез диэфиров с отработкой операций и приемов, а также идентификация двух циклических мономеров (гликолида и лактида), которые получают с выходами 73-80 %. Предварительные опыты показали, что, будучи продуктами высокой степени чистоты, они количественно превращаются в соответствующие полимеры под действием октоата олова в качестве катализатора катионной полимеризации.

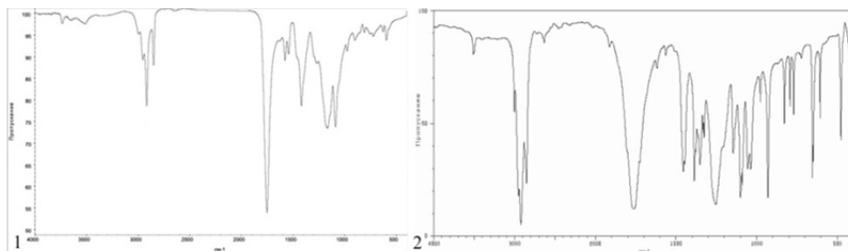


Рис. 4. ИК-спектры гликолида (1) и лактида (2)

### Список литературы

1. Donald Garlotta. A literature review of Poly(Lactic acid)// Journal of Polymers and the Environment. – 2001. – Vol. 9. – No 2. – p. 63 – 64.
2. F.E. Kohn, J.G. van Ommen and J. Feijen. The mechanism of the ring-opening polymerization of lactide and glycolide// Eur.Polym.J. – 1983. – Vol. 19. – No 12. – p. 1081 – 1088.
3. M. Vert – Biodegradable polymers and plastics. – Amsterdam.: CRC Press Taylor & Francis Group, 1997. – 510 p.

### Молекулярная инженерия: дизайн и синтез новых производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана с потенциальным обезболивающим действием

***А.Е. Малмакова, Е.Б. Толисбаев, Н.М. Молдалиев***

*Научный руководитель — д.х.н. Т.К. Искакова  
АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»  
ул. Ш. Уалиханова, 106, Алматы, Казахстан, 050010,  
malmakova@mail.ru*

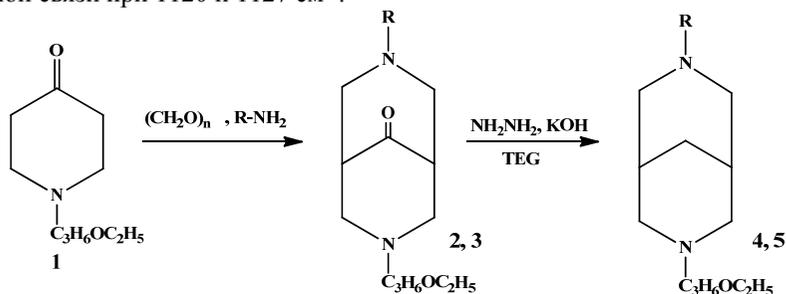
В лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» были получены производные биспидина, обладающие высокой обезболивающей активностью и низкой токсичностью. Структурная модификация 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанового кольца, а именно варьирование заместителей при атомах азота, тесно взаимосвязана с биологическим действием получаемых производных. Так удлинение и разветвление алкоксиалкильной цепочки в 3,7-диэтоксигил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана, который, как было показано ранее обладал местноанестезирующим действием, может положительно сказаться на его свойствах. Такой подход к поиску активных веществ позволит получать вещества с заданными свойствами.

С использованием программы «PASS» был проведен прогноз спектра фармакологического действия новых 3-(3-этоксипропил)-7-(3-изопропоксипропил)- и 3-(3-этоксипропил)-7-(3-бутоксипропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов, который показал, что данные соединения могут проявить себя с вероятностью выше 70 % как анальгетики и местные анестетики.

Для конструирования заданной структуры соединений с потенциальной обезболивающей активностью необходимо было разработать путь их синтеза. Конденсацию по Манниху можно было осуществить двумя путями: из Предпочтение было отдано взаимодействию 1-(3-этоксипропил)-4-оксопиперидина **1**, параформа и соответствующих первичных аминов – 3-изопрокси- и 3-бутоксипропиламин.

В результате данной химической модификации были получены новые 3-(3-этоксипропил)-7-(3-изопропоксипропил)- (**2**) и 3-(3-этоксипропил)-7-(3-бутоксипропил)- (**3**) 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-оны с выходом 20 и 31%.

В ИК спектрах синтезированных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онов (**2**, **3**) идентифицированы характеристические полосы валентных колебаний карбонильной группы в области  $1739\text{ см}^{-1}$  и простой эфирной связи при  $1120$  и  $1127\text{ см}^{-1}$ .



**2**,  $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ;

**3**,  $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ .

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  биспидинов **2**, **3** в слабопольной части спектра наблюдаются синглеты карбонильной группы при 215,0 м.д. Образование бициклических кетонов подтверждают дублетные сигналы  $\text{C}_{1,5}$  в области 46,7 м.д., триплетные сигналы циклических атомов углерода  $\text{C}_{2,4}$  и  $\text{C}_{6,8}$  в области 58,5 м.д., а также сигналы атомов углерода заместителей в 3-ем и 7-ом положениях биспидинового кольца.

На основании анализа спектров ЯМР  $^1\text{H}$  установлено, что молекулы исследуемых 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онов **2**, **3** находятся в конформации «двойного кресла».

Для синтеза целевых биспидинов использовалась реакция восстановления по Кижнеру-Вольфу, заключающаяся во взаимодействии 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онов **2**, **3** с гидразин гидратом в присутствии КОН.

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  этих соединений отсутствуют сигналы атомов углерода карбонильной группы. В сильнополюсной части появляются триплетные сигналы атомов углерода метиленовой группы в 9-ом положении (30,5 и 31,2 м.д.). Кроме того, наблюдается сдвиг сигналов атомов углерода  $\text{C}_{1,5}$  в сильнополюсную часть спектра (29,5 и 29,7 м.д.).

Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , записанных в  $\text{CDCl}_3$ , подтверждают образование продуктов восстановления и свидетельствуют о «кресло» сочленении пиперидиновых колец.

Для проведения фармакологических исследований 3-(3-этоксипропил)-7-(3-изопропоксипропил)- и 3-(3-этоксипропил)-7-(3-бутоксипропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов были синтезированы их фармацевтически приемлемые комплексы.

### **Получение иодфенилжирных кислот методом селективного иодирование монозамещенных аренов**

**О.В. Матвеева**

*Научный руководитель — М.С. Юсубов, д.х.н., проф.  
Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

В диагностической медицине широко используются некоторые п-иодфенилжирные кислоты в качестве радиофармпрепаратов – веществ, меченных изотопными метками. Это обусловлено способностью иода в органических соединениях поглощать рентгеновские лучи и обеспечивать высокую степень контрастирования объектов исследования. В медицинской практике широко применяются органические соединения с изотопом иода-123.

Например, *пара*-изомер 15-(иодфенил)-3-метилпентадекановой кислоты, меченный иодом-123, может селективно накапливаться только в сердечной мышце и является незаменимым веществом для ранней радиодиагностики заболеваний миокарда. *орто*-Изомер такими свойствами не обладает [1].

К одной из проблем иодирования монозамещенных аренов можно отнести отсутствие селективности реакции, в результате чего образуется смесь *орто*- и *пара*-иодзамещенных продуктов в соотношениях (30-40 %):(60-70 %).

В данной работе описывается получение п-иодмоноалкилзамещенных и п-иодфенилжирных кислот через иодониевые соли с использованием поливалентного иода (III).

Недавно разработанный метод основан на действии соединения поливалентного иода в кислой среде, в результате чего протекает реакция электрофильного замещения, в большинстве случаев селективно в пара-положение. В качестве соединения поливалентного иода был использован фенилиодозодиацетат и иодозилбензойная кислота [2].

Синтез включает в себя две стадии – синтез соответствующих иодониевых солей и последующее их разложение с образованием продуктов (рис. 3) [3].

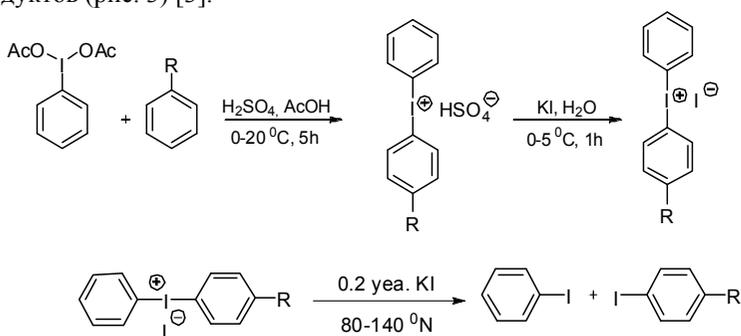


Рис. 1. Селективное иодирование

В результате проведения первой стадии синтеза были получены иодониевые соли ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}, \text{t-Bu}, \text{C}_{13}\text{H}_{27}, \text{C}_5\text{H}_{10}\text{OH}, \text{C}_4\text{H}_8\text{COOH}, \text{C}_5\text{H}_{10}\text{COOH}$ ) (рис. 4), структура которых подтверждена методом ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ .

Проведение второй стадии синтеза позволило получить п-иодфенилпентановую кислоту.

Иодозилбензойная кислота проявила меньшую активность в данной реакции селективного иодирования монозамещенных аренов, чем фенилиодозодиацетат.

Полученная п-иодфенилпентановая кислота будет использоваться в дальнейших исследованиях в области использования радиофармпрепаратов (рис. 3).



Рис. 3. Введение изотопной метки

## Список литературы

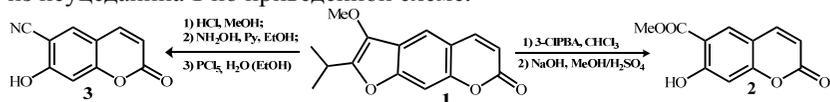
1. Чайковский В.К., Юсубов М.С. Синтез и использование арилиодидов: учебное пособие. Томск: Изд. ТПУ, 2006. 123 с.
2. Victor N. Nemykin, A. Kopusov, B. Netzel, M. Yusubov, V. Zhdankin, Inorg.Chem. 2009, V 48 P. 4908-4917.
3. Zhdankin V.V., Stang P.J. // Chem. Rev., 2002. (102). P. 2523–2584.

## Синтез 7-замещенных производных кумаринов

*Е.А. Махнёва, А.В. Липеева, Э.Э. Шульц*

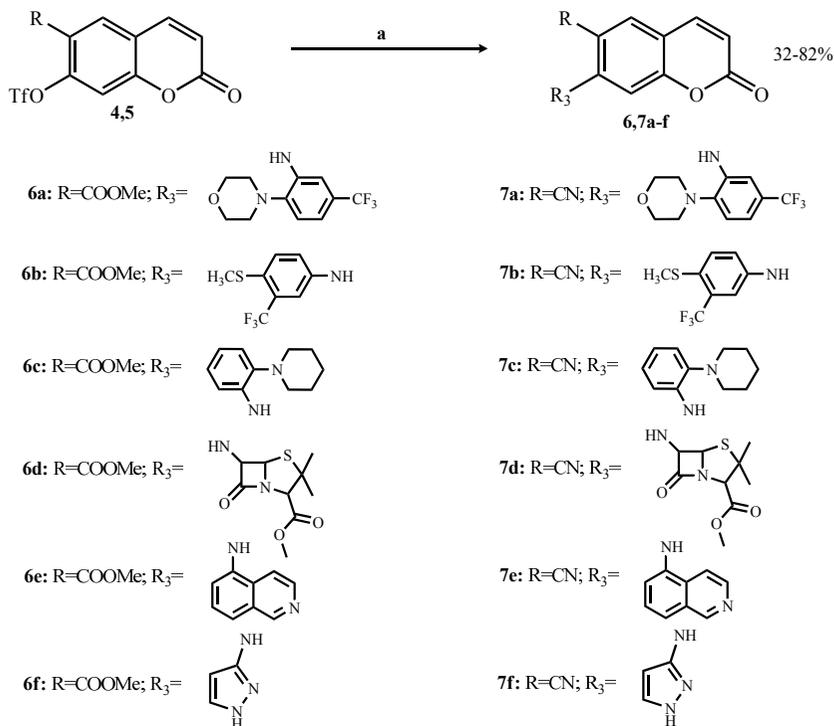
*Научный руководитель — д.х.н., проф., Э.Э. Шульц  
Новосибирский институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова  
СО РАН, пр. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090, potakesst@mail.ru*

Кумарины, содержащие разнообразные заместители в положении С<sup>7</sup>, активно изучаются в связи с их значительной биологической активностью [1-3]. Целью настоящей работы является разработка методов синтеза 7-замещенных кумаринов с помощью катализируемых соединениями палладия реакций кросс-сочетания трифлатов пеурутеинина **2** и 6-циано-7-гидроксикумарина **3**. Соединения **2**, **3** получали из пеucedанина **1** по приведенной схеме.

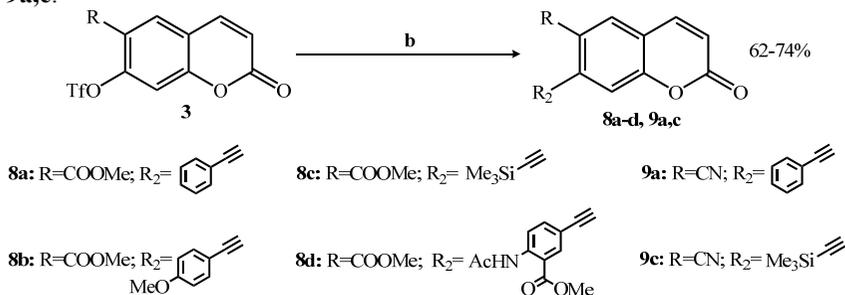


Взаимодействие трифлатов **4**, **5** с замещенными анилинами, аминоксизохинолином, 3-амино-1,2-пиразолом и метиловым эфиром 6-аминопенициллановой кислоты в присутствии каталитической системы Pd(OAc)<sub>2</sub>/BINAP протекала с образованием 6,7-дизамещенных кумаринов **6a-f**, **7a-f**.

Реагенты и условия: **a**: Pd(OAc)<sub>2</sub>/BINAP, NEt<sub>3</sub>, DMF, 135-140 °C, 16 ч.

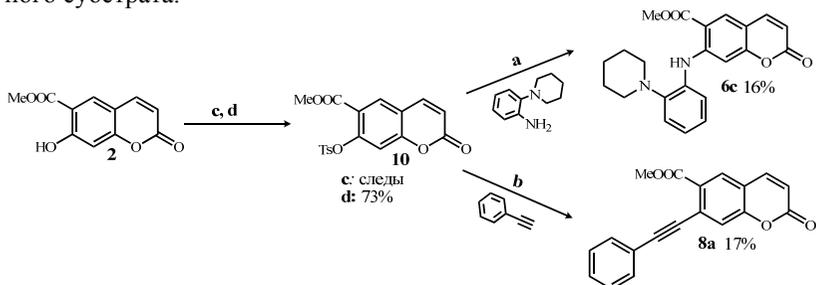


Трифлаты **4, 5** проявили высокую активность в реакции Соногаширы с терминальными ацетиленами. Выявлена зависимость выходов целевых продуктов от структуры реагирующих компонентов. В результате реакций получили 6-замещенные-7-алкинилкумарины **8a-d, 9a,c**.



Реагенты и условия: **b**: PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (10 % мол.), CuI (5 % мол.), Et<sub>3</sub>N (1,3 экв.), ДМФА, 135-140 °С, 10 ч..

Для расширения синтетического потенциала пеурутеницина нами были изучены прямые реакции каталитического аминирования и Соногаширы с участием TsCl и соответствующей каталитической системы [4], что позволило исключить стадию выделения активированного субстрата.



Реагенты и условия: **a**: Pd(OAc)<sub>2</sub>/BINAP, NEt<sub>3</sub>, DMF, 135-140 °С, 16 ч., **b**: PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (10 % мол.), CuI (5 % мол.), Et<sub>3</sub>N (1,3 экв.), ДМФА, 135-140 °С, 10 ч., **c**: TsCl, NEt<sub>3</sub>, THF, **d**: TsCl, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF.

Установлено, при аминировании тозилата **10** 2-пиперидиноанилином, в условиях превращения трифлата пеурутеницина **4** [Pd(OAc)<sub>2</sub>/BINAP, Et<sub>3</sub>N, ДМФА, 135-140 °С, 16 ч.], конверсия составила 50 %. Реакция Соногаширы тозилата **10** с фенилацетиленом в указанных условиях привела к **8a** с выходом 17 %.

В целом, Pd-катализируемые реакции трифлатов 6-R-7-гидроксикумаринов представляют новые возможности введения разнообразных заместителей в положение C<sup>7</sup> и позволяют осуществить синтез новых биологически активных соединений.

### Список литературы

1. Starcevic S, Brozic P, Turk S, Cesar J, Rizner T.L, Gobec S // *J. Med. Chem.* 2011, *54*, 248-261.
2. Jeon M.-K., Kang M.-K., Park K.H. // *Tetrahedron* 2012, 6038-6053.
3. Chintakrindi A.S., Shaikh M.S., Countinho E.C. // *J. Mol. Model.* 2012, N 18, 1481-1493.
4. Luo Y., Wu J.// *Tetrahedron Lett.*, 2009, N 50, 2103-2105.

## Синтез иод-производных бензимидазола и бензоксазола

*Т.Т.Х. Нгуен*

*Научный руководитель: ст. преп., к.х.н. П.С. Постников*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, mattroixanhcuatoi89@gmail.com*

Производные 2-фенилбензимидазола и 2-фенилбензоксазола обладают высокой биологической активностью как противоопухолевые, противовирусные, противогрибковые, антиоксидантные, противовоспалительные, антигистаминные средства [1, 2]. Кроме того, производные 2-фенилбензимидазола и 2-фенилбензоксазола обладают флуоресцентными свойствами и могут использоваться как флуоресцентные метки или материалы для LED-технологий [3].

Таким образом, целью нашего исследования являлось разработка синтетических подходов к получению иод-производных бензоксазолов и бензимидазолов.

Известные методы синтеза производных бензоксазолов (БО) и бензимидазолов (БИ) отличаются низкой эффективностью, обусловленной длительным временем реакции, использованием дорогих реагентов и не слишком высокими выходами [4].

Нами предложены два подхода к синтезу иод-производных бензимидазола и бензоксазола, через ароматические соли диазония и реакцией конденсации.

Первый метод: мы синтезировали аминопроизводные БО и БИ из ароматических карбоновых кислот с соответствующими ароматическими аминами и фенилендиаминными в присутствии полифосфорной кислоты, пентоксида фосфора и добавками  $\text{POCl}_3$  [5], затем получали соли диазония арилдиазонных тозилатов из этих аминов с использованием *p*-толуолсульфокислоты, третбутилнитрит в уксусной кислоте [6], далее проводили реакции иодирования в воде с  $\text{KI}$ , выходы целевых продуктов 80 %.

Второй метод: Мы синтезировали иод-производных БИ и БО из ароматических карбоновых кислот с соответствующими ароматическими аминами и фенилендиаминными в присутствии полифосфорной кислоты, пентоксида фосфора и добавками  $\text{POCl}_3$  (схема 2), выходы целевых продуктов до 95 %.

Строение и чистота полученных продуктов подтверждены данными ИК-,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР- спектроскопии и ГХ-МС.

### Список литературы

1. Sreena K, Ratheesh R, Rachana M, Poornima M, Shyni C, Synthesis and Anthelmintic Activity of Benzimidazole Derivatives, HYGEIA, 2009, Vol. 1, No. 1., p. 21-22.
2. Prem Shankar Misra, P. Shanmugasundaram, Rakhi Chaudhary and M. Vijey Aanandhi. Synthesis of 2-phenyl benzimidazole derivatives and their Schiff bases as possible antimicrobial agents. RJC, 2010 Vol. 3, No. 1, p 51-54.
3. Иванов С.Д., Гарабаджи А.В., Сибирцев В.С., Фомина Е.И. Спектральные свойства монобензимидазолов при взаимодействии с ДНК <http://www.vs1969r.narod.ru/Publ/Tezis2.doc>. (дата обращения 28.02.2013)
4. Singh R, Chawla V. et al, Synthesis and antimicrobial activity of some 2-phenyl-benzoxazole derivatives, Der Pharma Chemica; 2010, Vol. 2 Issue 4, p. 206 - 212.
5. Нгуен Х.М., Чайковский В.К., Нгуен Т.Т.Х. Способ получения производных бензимидазола и бензоксазола содержащих нод в молекулах, Заявка на изобретение № 2013103310 приоритет от 24.01.13.
6. П.С. Постников, М.Е. Трусова и др. Арилдиазонийтозилаты как новые эффективные агенты ковалентной прививки ароматических групп к углеродным оболочкам металлических наночастиц. Российские нанотехнологии 2010 Том 5 № 7 с. 15-16.

### Новые ацилоксипроизводные 1-(2-этоксипропил)пиперидина

<sup>1</sup>*А.Ж. Отеи*, <sup>1</sup>*С.И. Оспанова*, <sup>2</sup>*Ф.М. Садырбаева*, <sup>2</sup>*У.Б. Исаева*

*Научные руководители: д.х.н., профессор* <sup>2</sup>*Ю.В.К.*,  
*д.х.н.* <sup>2</sup>*Ахметова Г.С.*

<sup>1</sup>*Казахстанско-Британский технический университет*  
*050000, г. Алматы, ул. Толе би, 59*

<sup>2</sup>*АО «Институт химических наук им А.Б. Бектурова»*  
*050010, г. Алматы, ул. Валиханова, 106, [arai\\_oteshtegi@mail.ru](mailto:arai_oteshtegi@mail.ru)*

Выпуск на рынок нового лекарственного средства требует проведения длительных комплексных доклинических и клинических исследований и значительных материальных затрат. Несмотря на огромный ассортимент используемых лекарств и трудности при создании новых препаратов, ведущие фармацевтические фирмы всего мира продолжают вести разработки оригинальных лекарств. Причины, которые побуждают заниматься данной проблемой, различны: резистентность возбудителей болезней, толерантность к известным препаратам, ослабление иммунной системы человека, ухудшение экологической обстановки, рост числа онкологических, вирусных, сердечно-сосудистых и других заболеваний. Стоит отметить, многообразие на фарма-

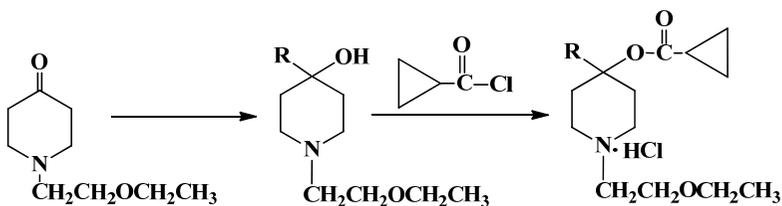
цветическом рынке лекарственных препаратов для купирования боли из-за наличия у них ряда нежелательных побочных эффектов, таких как угнетение дыхания, перистальтики кишечника, наркогенный потенциал и др. не снимает остроту проблемы поиска «идеального» анальгетика, и она остается в арсенале приоритетных задач как медицины и фармакологии, так и органической химии.

Насыщенные азазетероцикланы вследствие их высокого потенциала биологического действия и технологической простоты синтеза, являются объектами исследований многих крупных мировых фармацевтических фирм и университетских исследовательских центров. Основные достижения данного направления азазетероциклической химии заключаются в синтезе полифункциональных производных замещенных азазетероциклов, привлекающих интерес химиков всего мира из-за широкого спектра проявляемой ими биологической активности. Введение в молекулу производных азазетероциклов других фармакофорных фрагментов приводит к появлению у них как ожидаемых, так и неожиданных видов биологической активности.

В лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» накоплен огромный научный материал в области химии N-алкоксиалкил-4-оксопиперидинов, в частности, 1-(2-этоксиперидин)-4-оксопиперидина, которые представляют не только теоретический, но и практический интерес, так как некоторые их производные нашли применение в практической медицине. Так, анальгетик просидол [1] [гидрохлорид 1-(2-этоксиперидин)-4-фенил-4-пропионилоксипиперидина] производится в промышленном масштабе и используется в медицинской практике, анестетик и антиаритмик казкаин [гидрохлорид 1-(2-этоксиперидин)-4-этинил-4-бензоилоксипиперидина] [2] рекомендован на вторую фазу клинических испытаний.

Настоящая работа является логическим продолжением исследований в ряду производных 1-(2-этоксиперидин)-4-оксопиперидина, расширяющих ассортимент потенциальных фармакологически активных веществ.

На основе вторичных и третичных фенилэтинильных спиртов 1-(2-этоксиперидин)-4-оксопиперидина с целью выяснения влияния введения циклопропанкарбонильного фрагмента на фармакологическую активность соединений синтезированы циклопропанкарбонилксипроизводные.



Ацилирование проведено действием циклопропанкарбонилхлорида в диоксане.

Состав и строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа и ИК спектроскопии, индивидуальность - тонкослойной хроматографией.

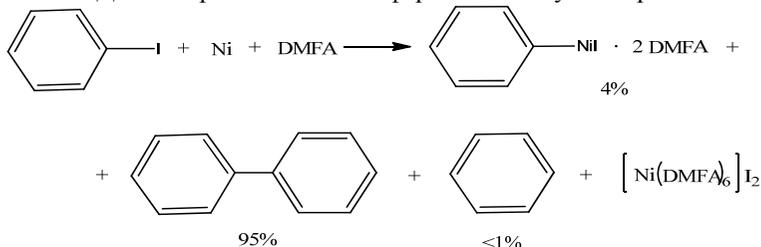
1. *Бабаян Э.А.* «Просидол» - оригинальный отечественный синтетический анальгетик центрального действия // Новые лекарственные препараты. 2006. Вып. 7. С. 3-6.
2. Пат. РФ № 1704415. 1-(2-этоксипропил)-4-этилпиперидин-4-бензоилокси, обладающий местноанестезирующей активностью (КАЗКАИН) / Павлиев К.Д., Исин Ж.И., Ю В.К. и др. // Опубл. 08.07.96 г.

## Реакция никеля с йодбензолом в диметилформамиде

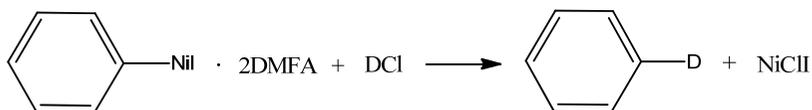
*Т.С. Павлюк*

*Научные руководители: д.х.н. А.М. Егоров, к.х.н. С.А. Матюхова  
Тульский государственный университет  
300012, Тула, просп. Ленина, 92, kamaieva.oksana@mail.ru*

В данной работе была проведена реакция йодбензола с активным никелем в ДМФА при 20 °С в атмосфере чистого сухого аргона:



Анализ органических продуктов реакции проводили методом хромато-масс-спектрометрии. Чтобы определить выход никельорганических соединений, реакционную смесь обработали раствором DCI в D<sub>2</sub>O:



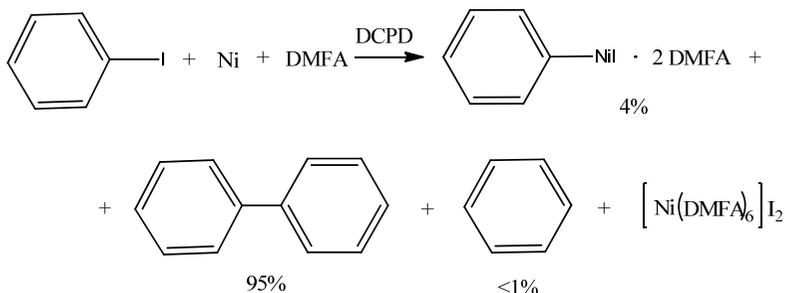
Анализ газовой фазы показал, что водород и его дейтероаналоги при этом не образуются. В водных растворах методом ионной хроматографии были обнаружены катионы  $\text{Ni}^{2+}$  и анионы  $\text{I}^-$  и  $\text{Cl}^-$ .

Для идентификации интермедиатов реакции снимали спектры ЭПР при 77 К в пленках соконденсатов никеля с йодбензолом (1:50) [1]. Никель испаряли из корундового тигля в вакууме (1650-1700 К,  $10^{-4}$  мм рт. ст.) и в режиме молекулярных пучков соконденсировали с парами йодбензола на кварцевый палец, охлаждаемый до 77 К. В спектре ЭПР соконденсата при 77 К обнаружены сигналы ЭПР, которые в работе [1] были идентифицированы как спектр ЭПР фенильного радикала. Интенсивность сигналов ЭПР уменьшаются при замене атомарного никеля пленкой компактного металла. Обнаружение дейтеробензола после обработки прореагировавших смесей газообразным  $\text{DCl}$  при 77 К свидетельствует об образовании никельорганического соединения.

В качестве спиновой ловушки радикалов мы применили 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТМПО), который легко реагирует с различными радикальными интермедиатами, устойчив на воздухе и не реагирует с никелем [2,3].

Спектр ЭПР смеси никель – йодбензол – диметилформамид – ТМПО в соотношении 1:5 : 8 : 0,2 соответствует спектру нитроксильного радикала [4]. Во всех случаях при проведении процессов происходит небольшое уменьшение интенсивности сигналов ЭПР ТМПО, что может быть связано с его взаимодействием со следами образующегося галогеноводорода или с исходным органическим галогенидом [3]. Обработка реакционных смесей  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде [3] непосредственно в ампуле, помещенной в резонатор радиоспектрометра, не приводит к восстановлению сигнала ЭПР, что свидетельствует о существовании в растворе радикальных интермедиатов.

При проведении реакции в присутствии эффективной ловушки радикалов (дициклогексилдейтерофосфина) наряду с бифенилом, бензолом и металлорганическими соединениями был обнаружен дейтеробензол:



Сравнение выходов продуктов реакции свидетельствует, что в присутствии пятикратного избытка DCPD выходы бифенила и никельорганических соединений уменьшаются, а количество образовавшегося толуола значительно превышает количество бензола, образовавшегося в результате отрыва водорода от растворителя. Это свидетельствует, что фенильный радикал хорошо адсорбируется на поверхности никеля и практически не выходит в раствор, а бифенил и никельорганические соединения – продукты превращения фенильного радикала на поверхности металла.

### Список литературы

1. Сергеев Г.Б., Загорский В.В., Бадаев Ф.З. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1983. Т. 24. № 6. С. 559-564.
2. Голубев В.А., Сень В.Д., Розанцев Э.Г. Известия АН СССР. Сер. хим. 1979. № 9. С. 2091-2095.
3. Розанцев Э.Г., Шолле В.Д. Органическая химия свободных радикалов. – М.: Химия, 1979. 344 с.
4. Biere R., Lemaire H., Rassat A. Bull. Soc. Chim. France. 1965. № 11. P. 3273-3283.

### Синтез арил(гетарил)замещенных антралилатов по реакции Сузуки

*Г.Р. Сабанкулова*

*Научный руководитель — к. х. н., н.с. В.Е. Романов  
Новосибирский государственный университет  
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2, g.sabankulova@mail.ru*

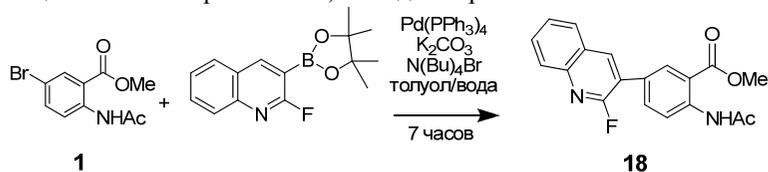
Создание замещенных биарильных систем, которые обладают значительным терапевтическим потенциалом, возможно при участии природных соединений, содержащих ароматические фрагменты. К числу перспективных для таких модификаций соединений относится алкалоид лаппаконитин, гидробромид которого является фармаколо-

гическим препаратом «Аллапинин» [1]. Модельным объектом при изучении синтетического потенциала ароматического фрагмента лаппаконитина является *N*-ацетилметилантранилат – доступное соединение, синтезируемое из антраниловой кислоты. В то же время производные *N*-ацетилметилантранилата представляют собой объекты сравнения производных лаппаконитина при изучении фармакологической активности.

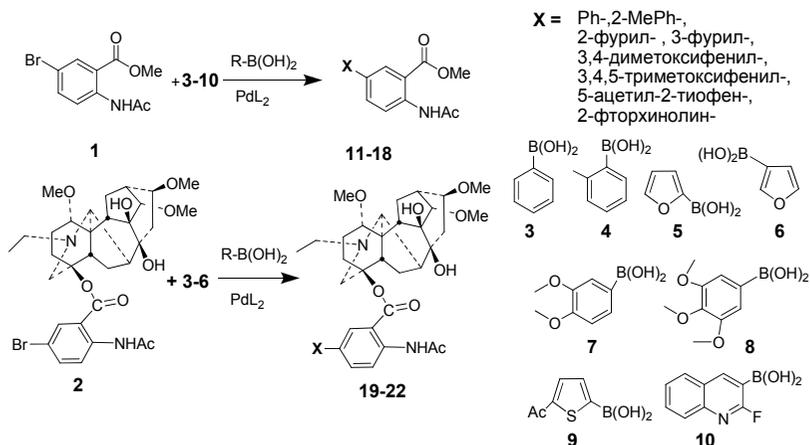
Среди множества известных синтетических методов получения биариллов, реакция кросс-сочетания Сузуки арилборных соединений и органических галогенидов является одним из наиболее эффективных и удобных методов образования связи углерод-углерод [2, 3]. Для изучения поведения 5-бром-*N*-ацетилметилантранилата **1** и 5'-бромлаппаконитина **2** в условиях реакции Сузуки мы вводили данные соединения в реакцию сочетания с различными ароматическими и гетероароматическими борными кислотами: фенил-, 2-метилфенил-, 2-фурил-, 3-фурил-, 3,4-диметоксифенил-, 3,4,5-триметоксифенил-, 5-ацетил-2-тиофен-, 2-фторхинолинборная кислоты **3-10**.

В найденных оптимальных условиях были синтезированы биарильные производные *N*-ацетилметилантранилата **11-18** (выходы 10-60 %), содержащие различные ароматические и гетероароматические фрагменты в положении С-5.

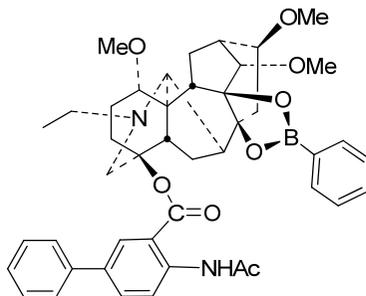
В ходе исследования было показано, что применение эфиров борных кислот вместо борной кислоты делает возможным введение в реакцию Сузуки неактивированных гетероароматических борных кислот [4]. Так, при нагревании 2-фторхинолинборного эфира пинакола с 5-бром-*N*-ацетилметилантранилатом **1**, был получен 5-(2-фторхинолин)-*N*-ацетилметилантранилат **18**, выход которого составил 15 %.



Основываясь на экспериментальных данных, полученных при изучении реакционной способности 5-бром-*N*-ацетилметилантранилата **1** с борными кислотами в различных условиях реакции Сузуки, были синтезированы биарильные производные лаппаконитина **19-22** (выходы 22-53 %).



На примере взаимодействия 5'-бромлаппаконитина **2** с фенилборной кислотой **3** в отработанных условиях установлена легкость образования борного эфира по С-8 и С-9 гидроксигруппам, наряду с протеканием реакции кросс-сочетания.



### Список литературы

1. Юнусов М.С. // Изв. АН. Сер.хим. 2011. № 4. С. 620-624.
2. Miyaura N., Yanagi T., Suzuki A. // Synthetic communications. 1981. № 11 (7). P. 513-519.
3. Davidson J.M. // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 1324.
4. Asano S., Kamioka S., Isobe Y. // Tetrahedron. 2012. Vol. 68. P. 272-279.

## Фотохимия аддуктов, образованных органическими фотохромами и металлоорганическим каркасом

**В.В. Семионова<sup>1</sup>, С.А. Сапченко<sup>2</sup>**

*Научный руководитель - к.ф.-м.н, с.н.с. Е.М. Глебов*

*<sup>1</sup>Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского  
Сибирского отделения Российской Академии наук  
Институтская, 3, Новосибирск, 630090, Россия*

*<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской Академии наук  
пр. академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия  
semveronica2212@gmail.com*

Органические фотохромы являются перспективными материалами для решения различных задач микроэлектроники и оптики. Особенно интересны соединения, фотоактивные в кристаллическом состоянии. Обычно взаимодействие с растворителем (жидким или полимерным) приводит к фотодеградациии, поэтому кристаллические фотохромы более стабильны. Лишь немногие соединения сохраняют активность в твердой фазе. Как правило, квантовый выход в твердом состоянии ниже, чем в растворе или полимерной матрице. Идея данной работы заключается в том, чтобы создать супрамолекулярное соединение, состоящее из органического фотохрома и металлоорганического каркаса (далее - MOF). Предполагается, что это позволит получить стабильный фотохромный материал с высоким квантовым выходом.

В работе были синтезированы и исследованы два супрамолекулярных соединения, образованные MOF ( $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4] \cdot 5DMF \cdot H_2O$ ,  $ndc^{2-} = 2,6$ -нафталиндикарбоксилат,  $ur =$  уротропин,  $dmf = N,N$ -диметилформамид [1]) и фотохромами (транс-стильбен (транс-изомер производного этилена с двумя фенильными группами) и диарилциклопентанон 2,3-бис(2,5-диметилтиоф-3-ил)-циклопентен-2-он, ДМТЦ). MOF представляет собой каркас с системой каналов, поперечное сечение каналов, имеющих форму искаженного шестиугольника, составляет  $9,5 \times 11 \text{ \AA}$ .

Прежде чем синтезировать аддукт MOF с транс-стильбеном, мы изучили фотохимию стильбена в твердом состоянии. Ранее в литературе не было данных о фотоактивности стильбена в твердой фазе. Для экспериментов использовали образцы двух типов. Образцы первого типа представляли собой стильбен в прессованных таблетках KBr. Результаты по исследованию фотолиза стильбена в таблетках KBr с регистрацией люминесценции и поглощения свидетельствуют о наличии реакции транс-цис фотоизомеризации в поликристаллическом состоянии. Однако квантовый выход фотолиза мал – он на два порядка

меньше, чем в растворе [2], примерно  $4 \times 10^{-3}$ . По-видимому, это связано со стерическими затруднениями в ходе реакции. Дополнительные данные по фотолизу стильбена в твердой фазе были получены с использованием образцов второго типа – пористые стекла, пропитанные раствором стильбена в органическом растворителе и высушенные.

Аддукт MOF и транс-стильбена, по данным элементного и рентгеноструктурного анализов, состоит из трех независимых молекул стильбена, расположенных в одной ячейке каркаса. Информация о фотохимических превращениях аддукта была получена методом УФ-спектроскопии. Наблюдаемые спектральные изменения были интерпретированы как транс-цис изомеризация внедренных в каркас молекул стильбена, причем квантовый выход этой фотореакции составляет примерно 0.03, что на порядок выше, чем для транс-стильбена в твердом состоянии.

Была исследована фотохимия нового соединения из класса диарилэтинов (ДМТЦ) и его аддукта с каркасом MOF. Аддукт ДМТЦ с MOF проявляет фотохромные свойства. Оказалось, что ДМТЦ обладает невысокой фотостабильностью. Эксперименты по лазерному импульсному фотолизу показали, что причина деградации, скорее всего, связана с реакциями триплетно-возбужденных молекул диарилциклопентенона.

Аддукт MOF с ДМТЦ (состав 1:1 по данным элементного анализа) под действием света проявляет фотоактивность. Изменения в УФ-спектрах при облучении аддукта совпадают с происходящими в ходе фотолиза ДМТЦ в растворах и пленках. Аддукт, как и ДМТЦ, при продолжительном фотолизе подвергается фотодеградации.

Таким образом, результаты работы показывают, что создание аддуктов органических фотохромов с металлоорганическими каркасами является перспективной стратегией разработки гибридных фотохромных материалов. В дальнейшем планируется синтез и изучение свойств аддуктов MOF с более фотохимически стабильными диарилэтенами.

### Список литературы

1. Sapchenko S.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Melgunov M.S., Fedin V.P. // Dalton Trans. 2011. V 40. P. 2196-2203.
2. Еремин В.В. Управление фотохимическими реакциями: квантовые методы: Природа. 2005. № 11. С. 9-13.

## Синтез полифторированных по бензольному кольцу 2-хлорхинолинов и исследование их поведения в реакции с жидким аммиаком

*А.Д. Сколяпова*

*Научный руководитель — к. х. н., н.с. Л.Ю. Гурская*

*Новосибирский государственный университет*

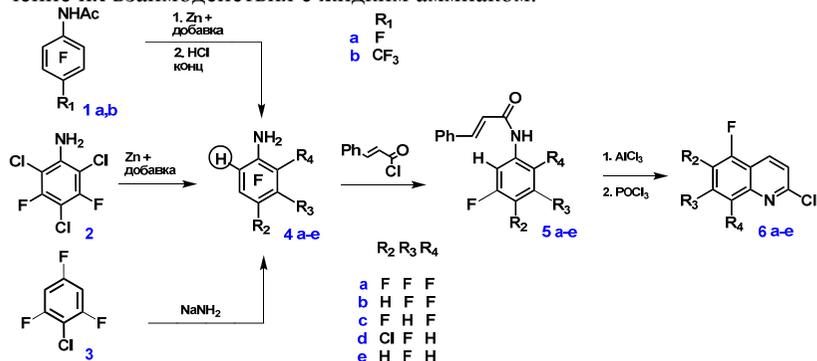
*630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2*

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова*

*630090, г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 9*

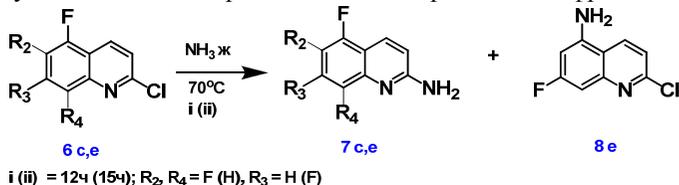
*alskol@nioch.nsc.ru*

Известно, что соединения, содержащие полифторированный хинолиновый остов, обладают биологической активностью [1] и представляют интерес как базовые исходные соединения для получения фармакологически активных производных реакцией нуклеофильного замещения атома фтора [2]. Ранее было изучено взаимодействие полифторированных по бензольному кольцу хинолинов с азотцентрированными нуклеофилами. Так, с незаряженными азотцентрированными нуклеофилами наблюдали замещение атома фтора в бензольном кольце, а в случае заряженных присоединение нуклеофила по пиридиновому фрагменту [3, 4]. В развитие этих результатов, для установления факторов, определяющих конкуренцию двух направлений нуклеофильной атаки, предпринята данная работа, целями которой являются синтез полифторированных по бензольному кольцу 2-хлорхинолинов и изучение их взаимодействия с жидким аммиаком.



Полифторированные по бензольному кольцу 2-хлорхинолины (6 a-e) были получены из ацетонидов (1a, b), трифторхлорбензола (3) и анилина (2) с выходом на исходные соединения 25-35 %. Найдено, что взаимодействие трифторхинолина (6c) с жидким аммиаком при 70 °С приводит к получению продукта замещения атома хлора (7c) в поло-

жении 2. В тех же условиях из дифторхинолина (6e) образуются продукты аминодегалогенирования из положений 2 (7e) и 5 (8e) в соотношении 3.5 : 1, соответственно. Таким образом, реакции представленных хинолинов с жидким аммиаком позволяют вводить аминогруппу преимущественно во второе положение пиридинового фрагмента.



Строение новых соединений установлено на основании данных ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>19</sup>F и элементного анализа.

### Список литературы

1. Marella A., Tanwar O.P., Saha R., Alam M.M. // Saudi Pharmaceutical Journal. 2013. V. 21, № 1. p. 1-12.
2. Hopper D.W., Dutia M., Berger D.M., Powell D.W. // Tetrahedron Letters. 2008. V. 49. № 1. p. 137-140.
3. Gurskaya L.Y., Selivanova G.A., Shteingarts V.D. // Journal of Fluorine Chemistry. 2012. V. 136. p. 32-37.
4. Сафина Л.Ю., Селиванова Г.А., Багрянская И.Ю., Штейнгарц В.Д. // Известия академии наук. Серия химическая. 2009. № 5. с. 1022-1033.

### Химическая модификация дитиокарбаматных производных диэтиламинопропиламина

**А. Слямова, С. Шамилова, А. Рапиков**

*Научный руководитель – к.х.н., доцент С.О. Кенжетева  
Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова  
Казахстан, 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28,  
kenzhetaeva58@mail.ru*

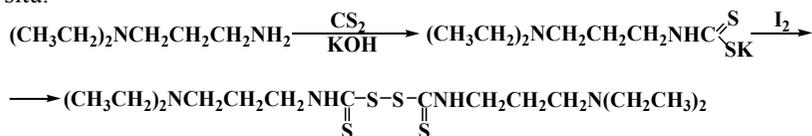
Дитиокарбаматы нашли самое широкое применение в различных областях науки и техники. Так, дитиокарбаматы используют для обнаружения р- и d-элементов, имеющих сродство к S, концентрирования, разделения, маскировки, экстракционного фотометрического определения многих металлов, селективного определения мышьяка, для экстракционного разделения ряда элементов [1].

В сельском хозяйстве ряда стран дитиокарбаматные производные нашли широкое применение в качестве фунгицидов, гербицидов и регуляторов роста растений. Дитиокарбаматы и их производные

(дитиоуретаны, тиурамдисульфиды, сульфенамиды) применяют также в качестве ускорителей вулканизации [2]. Кроме всего прочего дитиокарбаматы являются удобными объектами для синтеза функционально-замещенных производных различных классов соединений [3]. На основе солей дитиокарбаминовых кислот можно синтезировать различные, ценные в практическом плане, соединения, потенциально обладающие биологической активностью. Так, на основе реакций алкилирования и ацилирования дитиокарбаматных солей исследователями-синтетиками были получены новые соединения [1].

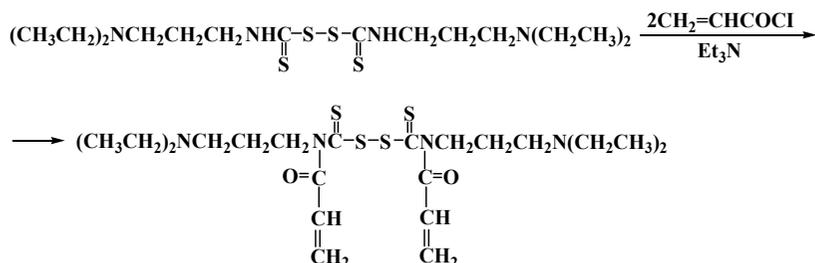
Обзор литературных данных показывает, что несмотря на широкий спектр применения тиурамдисульфидов, исследования в данной области охватывают лишь ограниченный круг аминов. Поэтому, нами был проведен синтез тиурамдисульфида на основе дитиокарбаматного производного диэтиламинопропиламина.

В качестве окисляющего агента были использованы перекись водорода и кристаллический йод. Более предпочтительно использование йода в качестве окислителя. Данную реакцию можно проводить без предварительного выделения соли дитиокарбаминовой кислоты, т.е. *in situ*.



Синтезированное соединение хорошо растворяется в бензоле и этаноле, выход его составляет 67 %.

Так как производные акриловой кислоты являются ценными мономерами и обладают высокой реакционной способностью в реакциях полимеризации, то с целью поиска новых мономеров нами была исследована реакция N,N-бис(диэтил-аминопропил)тиурамдисульфида с хлорангидридом акриловой кислоты. Реакцию проводили в присутствии акцептора хлористого водорода – триэтиламина – при пониженной температуре, соотношение реагентов 1:2, так как в молекуле исходного вещества имеются два идентичных реакционных центра.



Ход реакции контролировали ТСХ. Синтезированное соединение представляет собой кристаллическое вещество, растворимое в этаноле. Строение и состав синтезированных соединений доказаны с помощью ИК-спектров и элементного анализа.

### Список литературы

1. Лыу Ван Бой // Известия Академии Наук Казахской ССР. Серия химическая. 1999. № 12. С. 2319.
2. Мельников Н.Н. Пестициды, химия, технология и применения. Москва: Хими, 1984. С. 794.
3. Амосова С.В., Шаулина Л.П., Ратовский Т.В., Бирюкова Е.И. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. № 6. С. 831-835.

### Исследование кинетики реакции конденсации анилина с нитробензолом в присутствии высокоосновных анионитов

*Н.А. Смирнова, А.А. Чайкина*

*Научный руководитель — к.х.н., доцент В.В. Бочкарев  
Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, natsm2011@mail.ru*

Получение 4-нитроДФА и 4-нитрозоДФА реакцией анилина с нитробензолом является новым примером реакции нуклеофильного ароматического замещения водорода. Реакция уникальна тем, что она дает высокий выход продуктов при мягких условиях проведения самой реакции синтеза [1].

В настоящее время предложен способ получения 4-АДФА с использованием на стадии конденсации гетерогенного катализатора, содержащего четвертичную аммонийную группу  $\sim\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ . Применение данного типа катализатора исключает стадию его отделения от реакционной массы, снимает жесткие температурные и концентрационные ограничения на последующих стадиях проведения процесса получения 4-АДФА [2].

При смешении анилина с нитробензолом в присутствии щелочи (NaOH) и высокоосновного анионита (АВ-17-8) наблюдается окрашивание раствора в бурый цвет. Интенсивность окраски с течением времени усиливалась, и к концу опыта раствор имел интенсивный красно-бурый цвет.

Появление интенсивной окраски реакционного раствора указывает на то, что продуктами взаимодействия анилина и нитробензола (исходные вещества не имеют полос поглощения в видимой области спектра) являются нитро- и нитрозосоединения [3].

Согласно механизму, скорость реакции конденсации анилина с нитробензолом в щелочной среде зависит от концентрации анилина, щелочи и катализатора.

С целью определения эффективности использования анионита в качестве катализатора процесса конденсации анилина с нитробензолом нами были проведены сравнительные кинетические исследования процесса конденсации при использовании высокоосновного анионита АВ-17-8 в ОН-форме и каталитической системы хлорид тетраметиламмония – гидроксид натрия.

Анионит АВ-17-8 в ОН-форме по своей каталитической активности ( $k_{\text{набл.}} = 0,572 \text{ ч}^{-1}$ ) в исследуемой реакции ненамного уступает каталитической системе хлорид тетраметиламмония – гидроксид натрия ( $k_{\text{набл.}} = 0,629 \text{ ч}^{-1}$ ). Причем, чем большее количество катализатора АВ-17-8 используется в процессе, тем меньше наблюдаемая константа скорости.

С одной стороны – катализатор активирует молекулу анилина и таким образом должен ускорять процесс конденсации, с другой стороны – продукты конденсации *n*-нитроДФА и *n*-нитрозоДФА в виде анионов могут сорбироваться на активных центрах катализатора и таким образом увеличение его количества может приводить к снижению скорости диффузии продуктов реакции с поверхности катализатора в раствор и соответственно к снижению наблюдаемой константы скорости. Скорость процесса конденсации анилина с нитробензолом с использованием в качестве катализатора высокоосновного анионита контролируется как кинетическими, так и диффузионными факторами.

С увеличением концентрации щелочи наблюдаемая константа скорости увеличивается до определенного момента, а затем становится практически постоянной.

Увеличение концентрации анилина неоднозначно оказывает влияние на величину наблюдаемой константы скорости реакции конденсации для обоих типов катализаторов. С одной стороны

увеличение концентрации анилина приводит к увеличению наблюдаемой константы скорости, с другой стороны, это увеличение не носит прямопропорциональный характер. Как для макропористого анионита DOWEX MARATHON MSA, так и для гелевого анионита АВ-17-8 имеется тенденция уменьшения положительного наклона зависимости наблюдаемой константы от мольного отношения анилин/нитробензол с увеличением избытка анилина.

Использование макропористого анионита приводит к увеличению на 30...40 % скорости реакции конденсации по сравнению с гелевым анионитом АВ-17-8, при рекомендованных мольных отношениях анилина к нитробензолу (от 1:4 до 10:1).

### Список литературы

1. Stern M.K., Hileman F.D., Bashkin J.K. Direct Coupling of Aniline and Nitrobenzene: A New Example of Nucleophilic Aromatic Substitution for Hydrogen. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. № 23. P. 9237–9238.
2. Бочкарев В.В., Сорока Л.С., Чайкина А.А. Перспективные методы получения 4-аминодифениламина и промежуточных продуктов его синтеза // Известия ТПУ. 2010. Т. 317. № 3. С. 146-152.
3. Казицина Л.А., Куплецкая Н.Б. Применение Уф, ИК и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Уч. пос. для вузов. М.: Высш.школа, 1971. 264 с.

### Полный синтез природного фенолгликозида салицилоил-салицина и его аналога салицилоил-салирепина

*Е.В. Степанова*

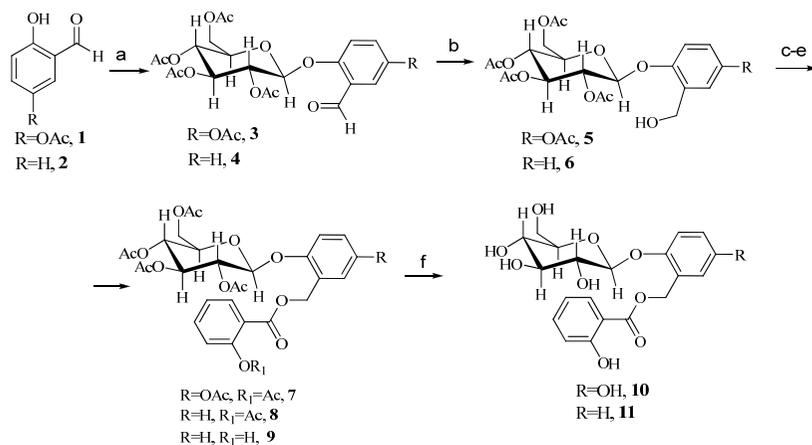
*Научный руководитель – к.х.н., доц. М.Л. Белянин  
Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, eline\_m@mail.ru*

Фенолгликозиды широко распространены в растениях семейства *Salicaceae* (Ивовые). Фитопрепараты, изготовленные из различных частей растений семейства Ивовые, хорошо зарекомендовали себя при лечении целой гаммы заболеваний, таких как болезни легких, натуральная оспа, артрит, в народной медицине они используются как эффективные жаропонижающие и противовоспалительные средства [1]. Одним из наиболее распространенных соединений в растениях семейства Ивовые наряду с салицином и салирепозидом является салицилоил-салицин [2]. Это соединение интересно с медицинской точки зрения, так как содержит остаток салициловой колоты, которая, в свою очередь, обладает широким спектром биологической активности [3].

Таким образом, данное исследование заключается в разработке методик синтеза природного фенолгликозида салицилоил-салицина и его аналога, также содержащего остаток салициловой кислоты, но пока не обнаруженного в растениях, салицилоил-салирепина.

Синтез осуществлялся следующим образом (Схема 1). Гликозилирование ацетил-гентиизинового альдегида **1** и салицилового альдегида **2** проводилось в условиях реакции Кеннигса-Кнорра с использованием в качестве донора углеводного остатка ацетобромглюкозы. Далее, в гликозидах **3**, **4** альдегидная группа восстанавливалась до спиртовой с получением гликозидов **5** и **6** соответственно. Свободная спиртовая группа гликозида **5** ацилировалась хлорангидридом ацетилсалициловой кислоты с получением гликозида **7**. В случае гликозида **6** использовалась ацетилсалициловая кислота с получением соединения **8**, или салициловая кислота с получением гликозида **9**. Примечательно, что последняя реакция была ранее осуществлена еще в 1959 в лаборатории Земплена [4]. Однако мы обнаружили несовпадение температуры плавления нашего соединения (93-94 °С) и соединения, полученного Земпленим (163 °С). Структура нашего образца **9** была подтверждена методом ЯМР-спектроскопии, а чистота также подтверждена методами ВЭЖХ и ГХ-МС, в то время как в работе [4] приводится только элементный анализ, поэтому, целесообразно полагать, что физико-химические характеристики нашего образца представлены более точно.

Схема 1. Синтез салицилоил-салицина и салицилоил-салирепина<sup>a</sup>



<sup>a</sup> Реагенты и условия: (а) Ацетобромглюкоза,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , хинолин, 1 ч, RT; (б)  $\text{NaBH}_4$ , СТМАВr,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  2 ч, RT; (с) ацетил

салицилоилхлорид, пиридин,  $\text{CHCl}_3$ , 24ч, RT; (d) ацетилсалициловая кислота,  $\text{NaHCO}_3$ , ДМФА, 24 ч, RT; (e) салициловая кислота,  $\text{NaHCO}_3$ , ДМФА, 24 ч, RT; (f) 36 %  $\text{HCl}$ ,  $\text{CHCl}_3$ , EtOH, 30 °С, 10 - 13 ч.

Кроме того, недостатком методики Земплена является то, что ему так и не удалось получить целевой гликозид салицилоил-салицин **11**, так как при снятии защитных групп отщеплялся также остаток салициловой кислоты. Нам же успешно удалось провести селективное снятие ацетильных групп без существенного гидролиза сложноэфирной салицилоильной связи, и гликозид **11** был получен с довольно высоким выходом (75 %). Также, путем снятия ацетильных групп в присутствии салицилоильной, был получен салицилоил-салирепин **12**.

Таким образом, нами впервые был получен природный фенолгликозид салицилоил-салицин, а также его аналог, салицилоил-салирепин, обладающий потенциальной биологической активностью.

### References

1. Bae, K. *Kyo-Hak Publishing Co.*: Seoul, 1999, 98.
2. Kammerer B, Kahlich R, Biegert C, Gleiter CH, Heide L. *Phytochem. Analysis.* 2005; 16: 470–478.
3. R. J. Flower. *Pharm. Rev.* 1974 26 (1), 33-67.
4. G. Zemplen, R. Bogнар, G. Pongor *Acta Chim. Hung.* Tomus. 1959, 19, 285-293.

### **AuCl<sub>3</sub>-Катализируемое аминирование метилового эфира 14а-гидроксидигидроизопимаровой кислоты**

**М.А. Тимошенко**

*Научный руководитель — к. х. н., с.н.с. Ю.В. Харитонов*

*Новосибирский государственный университет*

*630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2*

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова*

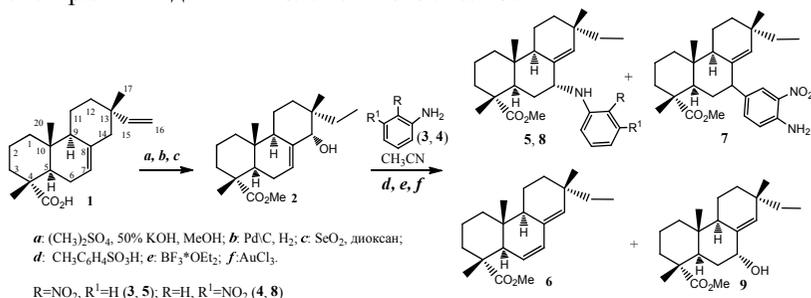
*630090, г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 9*

*Timoshenko\_m\_a@mail.ru*

Производные изопимаровой и дигидроизопимаровой кислот представляют интерес в качестве агентов-активаторов кальций активируемых калиевых каналов (VK-каналов) [1]. Соединения, активирующие VK-каналы, потенциально-перспективны в качестве агентов для терапии острого инсульта, эпилепсии, артериальной гипертензии, бронхиальной астмы и психозов [2, 3]. Для изопимаровой кислоты (1) (содержится в живицах хвойных растений) и её метилового эфира хорошо изучены окислительные превращения,

изомеризации, перегруппировки и циклизации, а также превращения по кислотной функции. Методы функционализации по положениям С-7 и С-14 практически не изучались [4]. Целью настоящего исследования является изучение реакции аминирования метилового эфира 14 $\alpha$ -гидроксидигидроизопимаровой кислоты (2) с помощью ароматических аминов. Аллильный спирт (2) получали из изоимаровой кислоты (1) последовательностью реакций включающих метилирование, гидрирование молекулярным водородом на Pd/C и аллильное окисление под действием SeO<sub>2</sub>. Реакцию соединения (2) с 2-нитро- и 3-нитроанилинами (3, 4) проводили в ацетонитриле в присутствии различных катализаторов. Выявлено значительное влияние состава продуктов реакции метилового эфира 14 $\alpha$ -гидроксидигидроизопимаровой кислоты (2) с 2-нитроанилином (3) от природы используемого катализатора. Так при проведении реакции в присутствии BF<sub>3</sub>\*OEt<sub>2</sub> образование продукта аминирования (5) не наблюдалось. В качестве продуктов реакции выделяли изопимара-6,8(14)-диен (6) и метиловый эфир 7-(4-амино-3-нитрофенил)изопимаровой кислоты (7) с выходами 34 % и 23 % соответственно. При использовании в качестве катализатора *п*-толуолсульфокислоты помимо соединений (6) (26 %) и (7) (8 %) наблюдалось образование продукта аминирования (5) (24 %). Реакция аллильного спирта (2) с анилином (3), катализируемая AuCl<sub>3</sub> приводит исключительно к метилому эфиру 7-(2-нитрофенил)амину изопимаровой кислоты (5) с выходом 69 %. В случае взаимодействия 14 $\alpha$ -гидроксидигидроизопимарата (2) с 3-нитроанилином (4) в условиях катализа хлоридом золота (III) из реакционной смеси помимо продукта аминирования (8) (24 %) выделен метиловый эфир 7 $\alpha$ -гидроксидигидроизопимаровой кислоты (9) (3 %).

Строение синтезированных соединений установлено на основании спектральных данных и элементного анализа.



Таким образом, нами показана возможность аминирования метилового эфира 14 $\alpha$ -гидроксидигидроизопимаровой кислоты при реакции с анилинами.

### Список литературы

1. Imaizumi Y, Sakamoto K, Yamada A // Molecular Pharmacology. 2002. V. 62, № 4. p. 836-846.
2. Starrett JE, Dworetzky SI, Gibkoff VK // Current Pharmaceut Design. 1996. V. 2. p. 413-428.
3. Shieh CC, Coghlan MC, Sullivan JP // Pharmacol Rev. 2000. V. 52 p. 557-593.
4. Толстиков Г.А., Толстикова Т.Г., Шульц Э.Э., Толстиков С.Е. Смоляные кислоты хвойных России. Гео, Новосибирск, 2011 с. 209-242.

### Новые пиперидинсодержащие диалкилфосфонаты и потенциальные области их применения

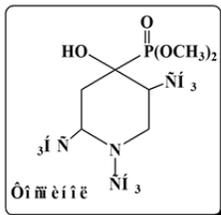
<sup>1</sup>А. Тушмаева, <sup>2</sup>А.Ю. Ген, <sup>2</sup>А.М. Нургожаева

Научный руководитель: д.х.н., профессор <sup>2</sup>Ю В.К.

<sup>1</sup>Казахстанско-Британский технический университет

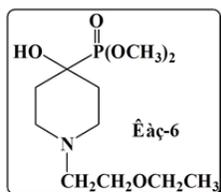
<sup>2</sup>АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»

Диапазон практического применения диалкилфосфонатов значителен – от пестицидов, экстрагентов, поверхностно-активных веществ, ингибиторов коррозии и солеотложений до препаратов для медицины. Это служит главным аргументом синтеза новых производных этого класса фосфорорганических соединений. В Институте химических наук им. А.Б.Бектурова создан препарат **фоспинол** [1], который применяется для предпосевной обработки семенного картофеля и опрыскивания в период бутонизации – начала цветения, при этом наблюдается увеличение урожая до 20 %. Кроме того, отмечено, при обработке фоспинолом пораженность клубней сухой гнилью удается снизить на 27 %.



В продолжение этих исследования синтезирован этоксиэтильный аналог фоспинола (1-(2-этоксиэтил)-4-(диметоксифосфорил)-4-гидрокси-пиперидин), который под лабораторным шифром Каз-6 [2]

испытан в качестве стимулятора роста сельско-хозяйственных растений. При предпосевной обработке семян в концентрации 0,001 % Каз-6 увеличивает урожайность зеленой массы кукурузы на 21 %, томатов (включая опрыскивание растений в период бутонизации) – на 19 %, всхожесть семян кукурузы в фазу шильца (на 8 день после посева) на 65 %.



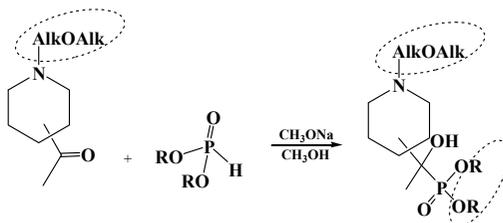
Кроме того, 1-(2-этоксипиперидин)-4-(диметоксифосфорил)-4-гидроксипиперидин (МХФ-2) стимулирует иммунную систему экспериментальных животных, у которых предварительно создано иммунодефицитное состояние введением солей тяжелых металлов.

И поскольку известно, что с возрастом у человека развивается дисфункция иммунной системы, приводящая к вторичному иммунодефициту. Согласно иммунологической теории старения подчеркивается целесообразность применения иммуномодуляторов в качестве геропротекторов. По мере старения существенно изменяются поведенческие реакции организма, лежащие в основе высших адаптивно-приспособительных механизмов. В связи с этим изучено влияние МХФ-2 на поведенческие реакции старых животных нами показано, что при его введении старым крысам существенно улучшались их ориентация в пространстве и память в Т-образном и водном лабиринтах. Кроме того, наблюдалось заметное улучшение процессов формирования условных реакций активного избегания, тогда как на процессы сохранения и воспроизведения энграмм памяти МХФ-2 не оказал влияния.

Все вышесказанное лежит в основе синтетического поиска потенциальных стимуляторов роста растений и фунгицидов, а также средств иммунокоррекции и/или геропротекторов в ряду производных диалкилфосфористой кислоты, содержащих фрагмент N-алкоксиалкилпиперидина. Последние также несут потенциал поверхностно-активных веществ, ингибиторов коррозии и солеотложений и др.

Для синтеза целевых оксифосфонатов используется простая в препаративном отношении методика взаимодействия кетона, содержащего N-алкоксиалкилпиперидиновый фрагмент с

диалкилфосфористой кислотой в присутствии алкоголята натрия в метаноле.



1. Мерцалова О.С., Бутин Б.М., Джембаев Б.Ж. Влияние фосфинола на урожай и пораженность клубней картофеля болезнями // Защита растений. Сб. н. тр. 1990. Минск. "Ураджай". Вып. 15. С. 129-131.
2. Предпатент РК № 5011. 1-(2-Этоксизетил)-4-(диметоксифосфорил)-4-гидроксипиперидина, обладающий стимулирующей рост растений активностью / Ю В.К., Пралиев К.Д., Бюлл Р.К., 1997, № 3.

## Синтез органических лигандов на основе аминокислот

*О.А. Фирстова*

*Научный руководитель — П.С. Постников, к.х.н.*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, firstovaoa@mail.ru*

В настоящее время в медицине и биотехнологии возрастает необходимость использования наноразмерных материалов. Для увеличения диапазона их использования необходимы вещества, позволяющие модифицировать наноразмерные поверхности [1, 2]. Данные лиганды используются с целью иммобилизации радиоактивной метки для медицинской диагностики и лечения раковых заболеваний селективным путем [3, 4].

Целью данной исследовательской работы является разработка методов синтеза лигандов на основе аминокислот для последующего диазотирования и модификации наноразмерных поверхностей.

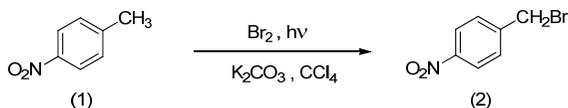


Схема 1. Получение п-нитробензилбромида

Синтез проводился в несколько стадий, исходя из п-нитротолуола (1) и диэтилового эфира иминодиуксусной кислоты (3).

Бромирование п-нитротолуола на свету приводило к 80 % выходу целевого п-нитробензилбромида, который вводился в реакцию с (3).

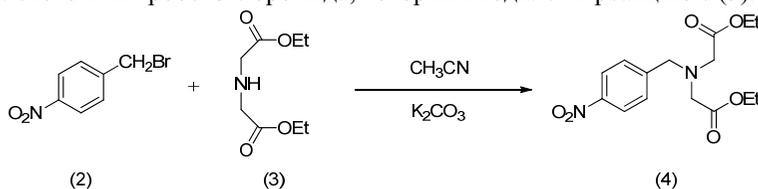


Схема 2. Получение п-нитробензиламина

Полученный продукт (4) подвергался восстановлению двумя методами: борогидридом натрия в присутствии палладия на угле в метаноле (схема 3),

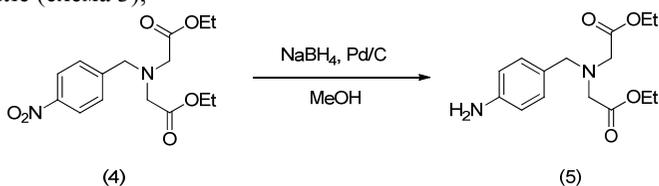


Схема 3. Восстановление п-нитробензиламина борогидридом натрия

а также цинковой пылью в присутствии муравьиной кислоты (схема 4).

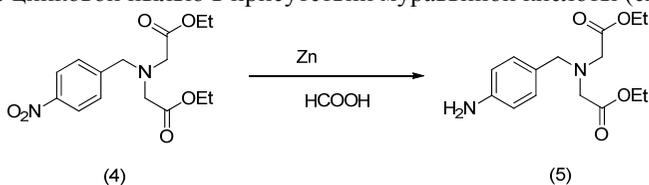


Схема 4. Восстановление п-нитробензиламина цинковой пылью

Несмотря на литературные данные о эффективности системы NaBH<sub>4</sub>/Pd/C в реакциях восстановления ароматических нитрогрупп, целевой продукт в реакции (схема) обнаружен не был. Это может быть связано с комплексообразованием палладия и резким снижением активности системы в результате.

В свою очередь, использование цинковой пыли в муравьиной кислоте позволило с высоким выходом выделить целевой амин (5) после фильтрации цинковой пыли и высаживания в воду.

### Список литературы:

1. Gupta A.K., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. // Biomaterials. – 2005. Vol. 26. – P. 3995-4021.

2. Kubik T., Bogunia-Kubik T., Sugisaka M. Nanotechnology on Duty in Medical Applications. // Current Pharmaceutical Biotechnology. – 2005. – Vol. 6. – P. 17-33.
3. Shuang Liu, Eric Cheung, Milind Rajopadhye, Neal E. Williams, Kirsten L. Overoye, D. Scott Edwards. Isomerism and Solution Dynamics of <sup>90</sup>Y- Labeled DTPA-Biomolecule Conjugates. // Bioconjugate Chem. – 2001. – Vol 12. - № 1/ - P. 84 – 91.
4. Ellen L. Crossley. Andrew. Selective Aggregation of a platinum- Gadolinium Complex Within a Tumor-Cell Nucleus // Chem. - 2010. - № 122. – P. 1253.

### **Регенерация этилацетата и бутилацетата из маточника лактида**

**А.Л. Храмова, И.А. Прохода, В.Н. Глотова**

*Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, stasek57@mail.ru*

Регенерация растворителей – необходимый и экономически важный технологический этап производства. Этот процесс представляет собой очистку растворителя от примесей и загрязнений, которые попали в него в процессе основного производства. Регенерация растворителей позволяет не только сэкономить, повторно используя регенерированный растворитель, но и оказывает положительное влияние на окружающую среду. В промышленности для регенерации растворителей обычно используют выпаривание и дистилляцию (перегонку). Дистилляция широко применяется для очистки жидких веществ и основана на том, что жидкость нагревают до температуры кипения и образующиеся пары затем конденсируются, а нелетучие примеси остаются в перегонной колбе [2, 5].

Для производства биополимеров из оксикислот обычно используют в качестве сырья лактиды и гликолиды, которые необходимо перед полимеризацией очистить от примесей. Для этого используют перекристаллизацию из этилацетата [1].

На данном этапе научной работы была исследована регенерация растворителей из маточников лактида методом дистилляции. При регенерации растворителя этилацетата удалось выделить этилацетат и лактиды, а при регенерации бутилацетата только бутилацетат.

Этилацетат (ЭА) – этиловый эфир уксусной кислоты, бесцветная легколетучая жидкость с приятным фруктовым запахом. Температура кипения 77,1 °С.

Бутилацетат (БА) – бутиловый эфиры уксусной кислоты, бесцветная легколетучая жидкость с приятным фруктовым запахом. Температура кипения 126,3 °С.

Процесс перегонки маточника для выделения лактида заключается в следующем: маточник лактида помещают в круглодонную колбу. Смесь в колбе постепенно нагревают до 77 °С. В процессе перегонки растворителя берут пробу из колбы на чашку Петри, если из пробы выпадают кристаллы, то процесс отгонки останавливают. Из колбы отгоняется примерно 20 % этилацетата, при этом постоянно необходимо брать пробу. Насыщенный раствор лактида сливают в стакан, охлаждают, отфильтровывают осадок и высушивают. Рекомендуется проводить процесс выделения лактида, используя маточники после второй и третьей перекристаллизации лактида-сырца, так как при этом получают более чистое вещество. В ходе процесса регенерации был также выделен ЭА.

Регенерация БА проходит под атмосферным давлением на песчаной бане. После сбора установки в круглодонную колбу загружаем маточник и нагреваем до 126 °С. После того как из реакционной массы перестаёт перегоняться БА, берут пробу из маточника. Если выпадают кристаллы, то процесс перегонки прекращают. Регенерации подлежит маточник после первой перекристаллизации со сроком хранения не более двух дней [3, 4].

В таблице 1,2 представлены экспериментальные данные регенерации маточников после первой перекристаллизации лактида –сырца.

**Таблица 1.** Экспериментальные данные регенерации этилацетата

Объем маточника, мл	Объем ЭА, мл	Объем лактида, мл
19,5	6,5	12
8	5	2
13	6	–
20	12	–
35	16,5	–

**Таблица 2** – Экспериментальные данные регенерации бутилацетата

Объем маточника, мл	Объем БА, мл	Объем олигомера, мл
8,1	4,4	2,5
11	4,8	2
10,4	3,2	3,9

По итогам проделанной работы можно сделать следующие выводы:  
1. Возможна регенерация лактида из маточников после 2 и 3-ей перекристаллизации.

2. Регенерированные этилацетат и бутилацетат можно снова использовать для очистки лактида и гликолида.

### Список литературы

1. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Учебное пособие. – М.: Химия, 1964. – 784 с.
2. Сийрде Э.К., Теаро Э.Н., Миккал В.Я. Дистилляция. – М.: Химия, 1971. – 216 с.
3. Рачинский Ф. Ю., Рачинская М. Ф., Техника лабораторных работ. – Л.: Химия, 1982. – 431 с.
4. Кейл Б., Лабораторная техника органической химии. – М.: Мир, 1966. – 751 с.
5. Захаров Л.Н. Техника безопасности в химических лабораториях. – Л.: Химия, 1991. – 336 с.

---

### Применение иодониевых солей в реакциях получения арилиодоксолов

*А.Э. Чаусова*

*Научный руководитель — д.х.н., проф., М.С. Юсубов  
Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, happybear.nastya@mail.ru*

За последние два десятилетия резко возрос интерес к соединениям поливалентного иода благодаря их экологически мягким и селективным окислительным способностям. Все чаще данные соединения стали использовать в органическом синтезе не только как субстраты и реагенты для различных реакций, но также и в качестве катализаторов. Соединения поливалентного иода катализируют различные реакции окисления, такие как окисление спиртов,  $\alpha$ -окисление кетонов, окислительная спироциклизация фенолов и т.д. [1].

В нашей работе в качестве соединений поливалентного иода используются иодониевые соли, которые к сожалению не всегда стабильны на воздухе. Именно поэтому мы используем методику получения продуктов реакции, без выделения иодониевых солей. В данной работе описывается метод пара-селективного получения замещенных арилиодоксолов с использованием иодониевых солей, а также дальнейшее использование полученных соединений [2].

Схема и механизм реакции получения арилиодоксолов представлены на рисунке 1.

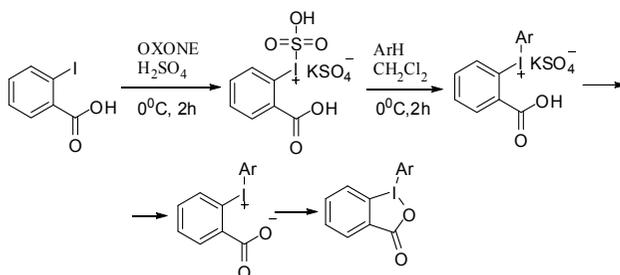


Рисунок 1. Метод получения арилиодоксолов

Данный синтез проводится с использованием сильного окислителя OXONE ( $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ), который является стабилизированным, нетоксичным и безопасным в обращении окислителем.

Селективное пара-замещение возможно вследствие стерического эффекта, в результате которого возникает T-образный угол, что влечет за собой возможность замещения атома водорода исключительно в пара-положении. Именно этот факт делает данный метод таким важным с точки зрения селективности процесса.

Процесс циклизации арилиодоксола становится возможным благодаря нейтрализации реакционной массы, в которой присутствует избыток серной кислоты [3].

Таким образом были получены замещенные арилиодоксола, где в качестве Ar выступали бензол, толуол, мезитилен, бромбензол, хлорбензол, иодбензол. Структура данных соединений подтверждена методом ЯМР  $^1\text{H}$ . Выходы полученных соединений 43 – 86 %.

Затем полученные арилиодоксола использовались в качестве субстратов в реакциях этерификации, с использованием метанола. Но мы столкнулись с проблемой того, что в одну стадию реакцию этерификации провести нет возможности. Поэтому было решено сначала функционализировать полученные арилиодоксола, а уже затем провести этерификацию. Схема реакции приведена на рисунке 2.

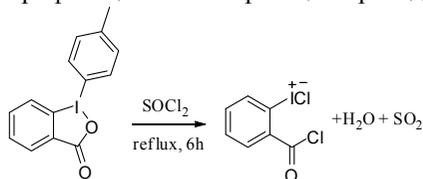


Рисунок 2. Метод функционализации арилиодоксолов

На данный момент проведены реакции функционализации с толуолиодоксолом и мезитилениодоксолом. Реакция

функционализации с мезитилениодоксолом не прошла, возможно вследствие стерических эффектов, связанных с пространственно затрудненной структурой самого мезитилена, а с толуолиодоксолом реакция проведена успешно.

В дальнейшем планируется функционализация и этерификация всех полученных арилиодоксолов.

### Список литературы

1. Ishihara K., Uyanik M. Chem. Commun., 2009, 2086-209.
2. Zhdankin V.V. J. Org. Chem., 2010, 3170-3201.
3. Zhdankin V.V., Stang P.J. Chem. Rev., 2008, (108), 5327-5335.
4. Zhdankin V.V., Stang P.J. Chem. Rev., 2002, (102), 2523-258.

### Новый, экономичный и безопасный метод синтеза N-пиридилацетамидов через диазотирование в пасте

*А.А. Чудинов*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, aleksey\_chudinov90@mail.ru*

Иодпиридины являются важными строительными блоками органического синтеза, представляют самостоятельный практический интерес [1, 2], тем не менее методы синтеза этих соединений весьма ограничены.

На кафедре биотехнологии и органической химии Национального исследовательского Томского политехнического университета был разработан удобный одностадийный метод диазотирования-иодирования анилинов и некоторых гетероциклов под действием  $KI/NaNO_2/p-TsOH$  в ацетонитриле или *трет*-бутаноле. Однако этот метод оказался малоприменимым для аминопиридинов [3].

Известно, что N-оксиды пиридинов значительно более реакционноспособны при взаимодействии с электрофильными агентами, чем сами пиридины [4]. Так, например, известно, что 2-аминопиридин-1-оксид диазотируется значительно быстрее, чем 2-аминопиридин [5].

Эти данные позволяют разработать новую стратегию синтеза иодпиридинов через диазотирование аминопиридин-1-оксидов.

Аминопиридин-1-оксиды получают окислением аминопиридинов под действием перекиси водорода или надуксусной кислоты, с предварительной защитой аминогруппы (ацилирование и карбоксилирование) [6 - 8].

В данной работе мы предлагаем новый, экономичный и отвечающий требованиям «Зеленой химии» метод синтеза N-пиридилацетамидов (схема 1).

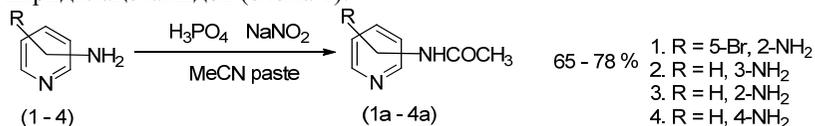


Схема 1.

Реакция проводится при комнатной температуре в течение 2 часов в присутствии стехиометрического количества ацетонитрила.

Синтезированные пиридилацетамиды (1a – 4a) были окислены перекисью водорода до соответствующих N-оксидов (1b – 4b) (схема 2).

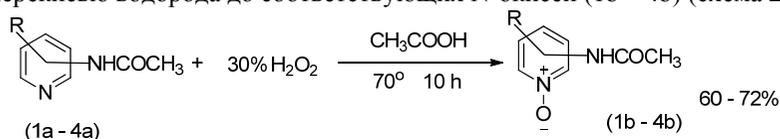


Схема 2.

Таким образом, мы предлагаем удобный, экономичный и экологически безопасный метод синтеза пиридилацетамидов – полупродуктов для синтеза N-оксидов пиридинов. Дальнейшая работа будет посвящена исследованию реакционной способности N-оксидов пиридинов в реакции диазотирования.

### Список литературы

1. Nair V., Richardson S.G. Modification of Nucleic Acid Bases via Radical Intermediates: Synthesis of Dihalogenated Purine Nucleosides // *Synthesis*, 1982, p. 670-672.
2. E.W. van Tilburg 2,5'-Disubstituted Adenosine Derivatives: Evaluation of Selectivity and Efficacy for the Adenosine A1, A2A, and A3 Receptor // *J.Med.Chem.*, 2002, 45, 420-429.
3. Krasnokutskaya E.A., Semenischeva N.I., Filimonov V.D., Knochel P. A new, one-step, effective protocol for iodination of aromatic and heterocyclic compounds via aprotic diazotization of aminoarenes. // *Synthesis – 2007*. - № 1. – P. 81-84.
4. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. 2-е переработан.изд. / Пер. с англ. Ф.В. Зайцевой и А.В. Карчава. — М.: Мир, 2004. С. 468.
5. Katritzky A. // *J. Chem Soc.* 1957. 88. 191.
6. Ritter H., Licht H. // *J. Heterocyclic Chem.*, 1995. 32, 585.
7. Hollins R., Merwin L. // *J. Heterocyclic Chem.*, 1996. 33. 895.
8. Adams R., Miyano S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. 76. 2785-2786.

## Перезэтерификация метилакрилата C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> спиртами с одновременной экстракцией выделяющегося метанола

*И.А. Шерстобитов*

*Научный руководитель: к.х.н. А.А. Бобрикова*

*ООО «НИОСТ», 634067, г. Томск, Кузовлевский тракт, 2, стр. 270, chessmaster01@mail.ru*

Акрилаты – эфиры акриловой кислоты и спиртов, являются сырьем для получения дисперсий, входящих в состав водоземлюльсионных красок, суперабсорбирующих полимеров, покрытий и клеев. Эфиры акриловой кислоты и спиртов C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> привлекают особое внимание, что обусловлено свойствами получаемых на их основе материалов, а также достаточно широкими возможностями расширения областей их применения.

Основными способами получения акрилатов являются этерификация акриловой кислоты и перезэтерификация легких акрилатов (в основном метилакрилата, МА) более тяжелыми спиртами. Перезэтерификация легких акрилатов является удобным способом получения тяжелых акрилатов, характеризующимся высокой селективностью и протеканием при относительно невысоких температурах (около 90 °С) вне зависимости от типа используемого спирта. В качестве катализаторов перезэтерификации наиболее часто применяют серную кислоту или алкоголяты титана [1].

Реакция перезэтерификация протекает согласно уравнению:



Поскольку реакция перезэтерификации является обратимой, процесс обычно ведут с непрерывной отгонкой выделяющегося в ходе реакции метанола (MeOH). Учитывая, что MeOH образует с МА азеотропную смесь, в которой доля МА превышает 50 %, достижение высоких конверсий спиртов возможно лишь при использовании 3-4-кратного избытка МА. Это отрицательно сказывается на производительности оборудования, а также влечет за собой высокие энергозатраты на обеспечение рецикла МА. Смесь МА/MeOH, полученную после проведения перезэтерификации, подвергают водной экстракции [2]. Совмещение процессов перезэтерификации и экстракции метанола представляется одним из перспективных подходов к оптимизации процесса перезэтерификации МА.

В настоящей работе проанализированы процессы получения акрилатов перезэтерификацией МА C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> спиртами (н-бутиловый, 2-этилгексильный, октиловый, дecilовый) с осуществлением одновременной водной экстракции MeOH и без нее. Эксперименты осуществляли при

соотношении МА:спирт от 1,05:1 до 3:1. В качестве катализатора использовали серную кислоту. Смесь расчетных количеств МА и спирта, стабилизированную гидрохиноном (0,2 масс. %) нагревали до постоянной температуры в кубе (90 °С), после чего добавляли катализатор. Смесь кипятили 2 часа, после чего отгоняли азеотропную смесь MeOH/МА. При осуществлении одновременной экстракции метанола процесс проводили аналогично, используя для экстракции метанола модифицированную насадку Дина-Старка, заполненную на 2/3 объема водой и на 1/3 МА. Общее время реакции во всех экспериментах составляло 4 часа. В процессе реакции через каждые 30 минут отбирали пробы реакционной массы, которые анализировали методом газовой хроматографии. Процессы сравнивали по конверсии тяжелого спирта, селективности его превращения в соответствующий акрилат, а также по скоростям расходования реагентов и накопления продуктов реакции.

Проведенные эксперименты показали, что при проведении переэтерификации МА без использования экстракции метанола 1,5-2-кратного избытка МА оказывается недостаточно для достижения высокой конверсии спиртов (в среднем составляет 85 %). Селективность превращения спиртов в соответствующие акрилаты в этих условиях в среднем составляет 88 %. Увеличения конверсии спиртов удается добиться только при увеличении соотношения МА:спирт до 3:1. Так, например, при переэтерификации МА 2-этилгексанолом в этих условиях конверсия спирта составила 97 %, а селективность превращения спирта в 2-этилгексилакрилат – 95 %. В это же время при совмещении процессов переэтерификации МА и экстракции метанола водой удалось добиться соответствующих показателей процесса уже при соотношении МА:спирт 2:1. Аналогичные закономерности выявлены для всех использованных в работе спиртов.

Таким образом, совмещение процессов переэтерификации и разделения смеси МА/метанол позволяет достигать высоких значений конверсии спиртов и селективности их превращения в соответствующие акрилаты при существенно меньшем избытке МА без изменения других параметров процесса.

### Список литературы

1. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, 2002. 265 с.
2. Rehberg C.E. // *Organic Syntheses*. 1946. V. 26. P. 18-20.

## Рутениевые катализаторы метатезиса с шестичленным *S*-, *N*-хелатирующим лигандом

<sup>1</sup>Н.М. Щеглова

Научный руководитель — к.х.н. <sup>1</sup>В.Д. Колесник;

д.х.н., <sup>2</sup>Е.А. Краснокутская

<sup>1</sup>ООО «НИОСТ», г. Томск, Кузовлевский тракт, 2, стр. 270

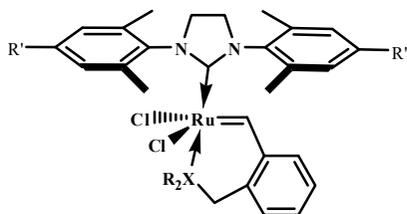
<sup>2</sup>Томский политехнический университет

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, [Schnm@niost.ru](mailto:Schnm@niost.ru)

За прошедшие десятилетия метатезис стал широко использоваться в синтетической и полимерной химии как инструмент для создания новых соединений, олигомерных и полимерных веществ. Популярными катализаторами стали карбеновые комплексы рутения, к которым относятся хорошо известные комплексы Граббса первого [1] и второго поколения [2], Хovejды [3], Грелы [4] и др.

Данная работа посвящена синтезу новых карбеновых комплексов рутения с шестичленным *N*- и *S*-хелатирующим фрагментом и исследованию их каталитической активности в реакции метатезиса. Нами синтезированы впервые комплексы **1a-3a**, **5b-9b** [5] (рис. 1) взаимодействием катализаторов Граббса второго и третьего поколения с *орто*-винилбензилзамещенными аминами и сульфидами в толуоле при температуре 75-80 °С. Комплексы **1a-3a**, **5b-9b** выделяли осаждением гексаном с последующей промывкой осадка метанолом. Структуру полученных комплексов подтверждали методами ЯМР и ЖХ-МС.

Каталитическую активность полученных комплексов исследовали в реакции метатезиса с закрытием цикла (RCM) диэтилдиаллилмалоната **10**. Удобство применения данной реакции связано с легкостью осу-



R' = H (a); Me (b).

XR<sub>2</sub> = NMe<sub>2</sub> (**1a**); NEt<sub>2</sub> (**2a**); N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O (**3a**);  
NMe<sub>2</sub> (**4b**); NPhMe (**5b**); N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub> (**6b**);  
(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N (**7b**); SMe (**8b**); SBu (**9b**).

Рис. 1. Карбеновые комплексы рутения

шевления контроля и высокой воспроизводимостью результатов [6]. RCM проводили при комнатной температуре в растворе хлористого метилена (концентрация 0,1 моль/л) при мольной концентрации катализатора 0,5 %. Конверсию **10** определяли с помощью газовой хроматографии (таблица 1). Каталитическую активность синтезированных комплексов сравнивали с активностью комплекса **4b**.

Таким образом, все синтезированные комплексы активны в реакции метатезиса, а их активность зависит от структуры хелатирующего лиганда.

**Таблица 1.** Конверсия 10 в реакции RCM в присутствии синтезированных комплексов 1a-3a, 4b-9b

Комплекс	1a	2a	3a	4b	5b	6b	7b	8b	9b
Конверсия 10, %	13	40	58	13	99	3	58	89	25

### Список литературы

1. Schwab P., France M.B., Ziller J.W., and Grubbs R.H. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995. Vol. 34. № 18. pp. 2039-2041.
2. Scholl M., Ding S., Lee C.W., and Grubbs R.H. // *Organic Letters*. 1999. Vol. 1. № 6. pp. 953-956.
3. Kingsbury J.S., Harrity J.P.A., Bonitatebus P.J., and Hoveyda A.H. // *Am.Chem.Soc.* 1999. № 121. pp. 791-799.
4. Barbasiewicz M., Bieniek M., Michrowska A., Szadkowska A., Makal A., Wozniak K., and Grela K. // *Adv.Synth.Catal.* 2007. Vol. 349. pp. 193-203.
5. В.Д. Колесник, Р.В. Аширов, Н.М. Щеглова, Р.В. Якимов и др. Пат. № 2436801. Оpubл. 20.12.2011, Бюлл. № 35.
6. Ritter T., Hejl A., Wenzel A.G., Funk T.W., and Grubbs R.H. // *Organometallics*. 2006. Vol. 25. № 24. pp. 5740-5745.

## Секция III.

### Подсекция «Теоретические и прикладные аспекты фармации и биотехнологии химии»

---

---

#### Изучение химического состава надземной части цикория

***М.Б. Ахтаева, Г.Е. Азимбаева***

*Научный руководитель — д.х.н., профессор Б.М. Бутин  
Казахский государственный женский педагогический университет  
г. Алматы, Казахстан, aktaeva.marzhan@mail.ru*

Впервые изучен химический состав и свойства надземной части цикория, в котором содержится эфирные масла, каротиноиды, кумарины, белки, полифенолы, антоцианы, углеводы и минеральные вещества.

#### Введение

В настоящее время в Республики Казахстан проводятся интенсивные исследования в области изучения отечественного растительного сырья, с целью создания новых высокоэффективных лекарственных фитопрепаратов. Поэтому исследования в области изучения растительного сырья является актуальным. Ожидается, что ближайшем будущем, эти научные исследования позволят обеспечить населения республики новыми лекарственными из отечественного растительного сырья [1].

Богатая и разнообразная дикорастущая флора Казахстана может быть источником доступного и дешевого сырья для производства жизненно важных фитопрепаратов широкого спектра действия. Однако недостаточная изученность местного растительного сырья приводит к тому, что более 70 % растений и препаратов из них импортируется из стран ближнего и дальнего зарубежья.

Цикорий (лат. *Cichorium*) — род многолетних или двухлетних трав семейства Сложноцветные или Астровые. Чаще всего это полезное растение можно встретить в Западной Сибири и Алтае. Цикорий является довольно распространенной культурой на Кавказе, а также в Западной Европе, Украине, Индии, США и Индонезии [2].

Во флоре Казахстана описано 11 видов цикория. Они широко используются в народной медицине ряда стран для лечения разнообразных заболеваний.

В связи с этим, фитохимическое изучение Казахстанских видов цикория представляется перспективным, в плане создание новых фитопрепаратов [1].

Одним из основных направлений химии природных соединений является исследования, связанные с выделением, идентификацией компонентов растительного сырья и изучение их фармакологических свойств, с целью создания новых препаратов и композиций, обладающих ярко выраженной активностью [2].

Целью научно-исследовательской работы является изучение химического состава надземной части цикория, имеющего промышленные запасы на территории Республики Казахстан.

Влажность и зольность цикория определены гравиметрическим методом, аскорбиновая кислота, пектиновые вещества - титрометрическим методом.

Растворимый сахар, флавоноиды, полифенолы, каротины были определены фотокалориметрическим методом на аппарате КФК – 2. Клетчатка определена весовым методом в модификации А.Е. Ермакова. Содержание белка определялось методом Кьельдаля. Результаты исследования химического состава приведены в таблице 1.

Таким образом, в результате исследований определен состав основных групп биологически активных веществ, содержащихся в цветках, стеблях и листьях растений цикория, а именно антоцианы, флавоноиды, полифенолы, клетчатка, белки, кумарины, каротин, сырой жир (табл. 2)

**Таблица 1.** Химический состав надземной части цикория

№	Сырье	Антоцианы, %	Флавоноиды, %	Полифенолы, %	Фенольные кислоты		Кумари-ны, %	Белки, %	Клетчатка %	Жир, %	Каротин, мкг/100г
					Гал. кис- лота	Коф. кисло та					
1	Цвет- ки цико- рия	0,35	2,33	0,060	-	-	-	16,75	31,70	12,45	283,0
2	Сте- бель цико- рия	0,035	1,06	0,060	3,06	3,37	0,380	6,50	61,3	1,06	106,0
3	Листья цико- рия	0,080	0,58	0,07	11,03	12,13	3,72	16,19	31,4	1,95	345,0

Установлено, что в цветках растений, по сравнению с листьями и стеблем, обнаружено повышенное содержание антоцианов (0,35 %), флаваноидов (2,33 %), сухого жира (12,45 %), каротин (283,0 мг/100 г) и белка (16,75).

**Выводы:** В результате проведенного исследования определен химический состав надземной части цикория.

### Список литературы

1. Химия и применение природных и синтетических биологических активных соединений. Изд: «Комплекс». Алматы, 2004 г.
2. Введение фитохимические исследования и выявление биологической активности веществ растений. Алматы.

### Избыточное ацилирование бета-аминопропиоамидоксимов в пиридине

*Г.Т. Дюсембаева*

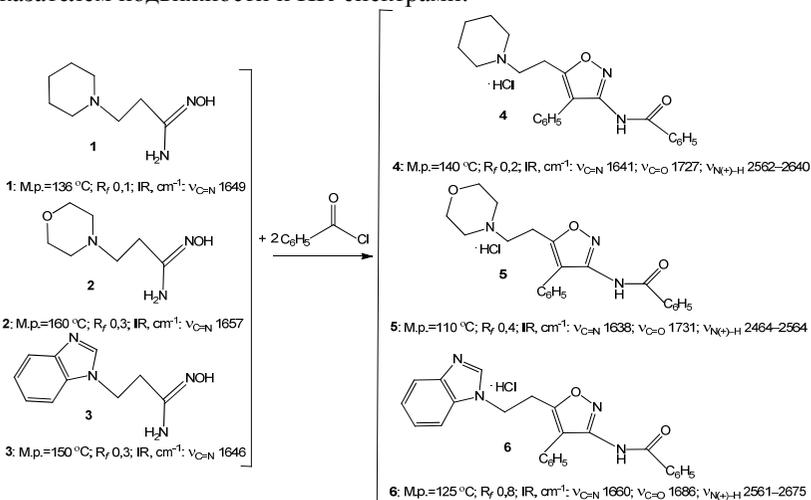
*Научный руководитель — д.х.н. Л.А. Каюкова  
АО “Институт химических наук им. А.Б. Бектурова”  
Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106  
guln\_gazinovna@mail.ru*

Реакция взаимодействия амидоксима 4-хлорфенилуксусной кислоты с хлорангидридами ароматических кислот с двойным молярным избытком хлорангидридов приводит к образованию изоксазолов [1].

В ряду продуктов моноацилирования  $\beta$ -аминопропиоамидоксимов: среди оснований и гидрохлоридов О-ароил- $\beta$ -аминопропиоамидоксимов и в массиве продуктов дегидратации этих групп соединений - у 3-( $\beta$ -аминоэтил)-5-замещенный фенил-1,2,4-оксадиазолов нами обнаружены соединения, обладающие высокой биологической активностью. Перечень практически полезных свойств производных  $\beta$ -аминопропиоамидоксимов включает: местноанестезирующую, анальгетическую, противовоспалительную, жаропонижающую, противотуберкулезную и антиаритмическую [2, 3].

Исходя из того, что синтез новых продуктов избыточного ацилирования  $\beta$ -аминопропиоамидоксимов является целесообразным при наличии потенциальной биологической активности и при технологичном способе получения, нами получены гидрохлориды N-[4-фенил-5-(2-аминоэтил)изоксазол-3-ил]бензамидов (4–6). В качестве субстратов служили  $\beta$ -аминопропиоамидоксимы [ $\beta$ -аминогруппа: пиперидин-1-ил (1), морфолин-1-ил (2), бензимидазол-1-ил (3)]; в качестве ацилирую-

шего агента – хлористый бензоил. Реакцию избыточного ацилирования соединений **1–3** проводили в кипящем пиридине в течение нескольких часов. Гидрохлориды бензамидов **4–6** получены с выходами 59, 40 и 50 %, соответственно, и охарактеризованы элементарным анализом, показателем подвижности и ИК-спектрами:



В настоящее время предполагается проверка биологических свойств гидрохлоридов N-[4-фенил-5-(2-аминоэтил)изоксазол-3-ил]бензамидов (**4–6**).

### Список литературы

1. Вахитов Т.Р., Веретенников Е.А., Штабова О.В. // Химия гетероциклических соединений. 2007. № 1. С. 134–135.
2. Каюкова Л.А., Пралиев К.Д., Ахелова А.Л., Кемельбеков У.С., Пичхадзе Г.М., Мухамеджанова Г.С., Кадырова Д.М., Насырова С.Р. // Хим.-фарм. журнал. 2011. Т. 45. № 8. С. 30–32.
3. Каюкова Л.А. Дисс. ... докт. хим. наук. Алматы: АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», 2005. 415 с.

## **Исследование фенольных соединений растений рода *Helianthus tuberosus* L.**

### **3. Ильясова**

*Научный руководитель: к.х.н., доцент К.Б. Бажыкова  
Казахский национальный университет имени аль-Фараби  
Республика Казахстан, г. Алматы*

В Казахстане, как и в других странах, отмечается устойчивая тенденция повышения интереса к потреблению продуктов питания специального назначения и лечебно-профилактических препаратов из экологически безопасного растительного сырья. Получает признание и находит широкое применение природное растительное сырье. Увеличивается спрос на биостимуляторы и биоэнергетические добавки на растительной основе.

Поэтому выделение и изучение новых представителей биологически активных веществ из отечественного растительного сырья, изыскание путей их применения в медицине представляет как теоретический, так и практический интерес.

Растения рода *Helianthus tuberosus* L., известная под названием топинамбур - ценная кормовая, техническая и пищевая культура, находящая все более широкое применение в различных отраслях народного хозяйства.

Топинамбур обладает ценным химическим составом. Особенностью топинамбура является значительное содержание инулина, который служит заменителем сахара в питании больных сахарным диабетом. По содержанию витамина С и других витаминов, минеральных веществ топинамбур не уступает картофелю [1].

На сегодняшний день химический состав топинамбура все еще остается полностью не изученным. Поэтому поиск новых биологически активных соединений из топинамбура является актуальным.

Фенольные соединения из растений топинамбура ранее не изучались. Поскольку топинамбур относится к классу сложноцветных, поиск фенольных соединений из топинамбура представляет как научный так и практический интерес [2].

Фенольные соединения топинамбура изучались методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией (GC-MSD) из водно-спиртовых экстрактов [3].

В результате из надземной части определены 50, а из клубней -16 соединений.

В 50 %-ном спиртовом экстракте из надземной части топинамбура обнаружены циклоалканы, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их производные, азот-, кислород-, серосодержащие и гетероциклические, ароматические соединения, флаваноиды.

В надземной части растения в большом количестве находятся (99 мг) 1- метил -4-(5-метил -1 –метилен -4- гексенил) циклогексана, а в меньшем количестве - бутиловый эфир азотной кислоты, 2- метилпропан -1,3-диол и 3,4 – диметил -2-гексанон (9 мг).

А из фенольных соединений при 10,83 минуты был обнаружен 4-(метоксиметил)-фенол (68 мг). Это соединение, относящееся к простым фенолам, нами впервые был обнаружен в топинамбура.

Из флаваноидных соединений в надземной части растения при 2,17 минуты (38 мг), в клубнях при 2,342 минуты (53 мг) был обнаружен 7-гидрокси -3- (1,1- диметилпро–2–енил)кумарин.

Необходимо отметить, что данное соединение также было обнаружено в топинамбура впервые.

Таким образом, в результате поиска фенольных соединений в водно-спиртовых экстрактах топинамбура определены кумарины и простые фенолы, которые представляют интерес для выделения и дальнейшего исследования.

### Литература

1. Сергеев В.Н., Кокаев Ю.И. Биологически активное растительное сырье в пищевой промышленности // Пищевая промышленность. М., 2001. № 6. с. 56-57.
2. Зеленков В.Н., Ширпакова И.Р., Засас Н.П. Минеральный и химический состав частей культуры топинамбура. Сборник научных трудов «Инновационные технологии и продукты» Выпуск 3. // Новосибирск, НТФ «Арис», 1999. – с. 58-59.
3. Adams R. Determination of amino acid profiles biological samples by gazchromatography. // J. Chromatography, 95. 2. 1974. pp. 188-212.

### Воздействие эфирного масла плодов борщевика рассеченного на условно-патогенные микроорганизмы

*Н.С. Коростелева*

*Научный руководитель – д.х.н., профессор А.А. Ефремов  
Сибирский федеральный университет  
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79,  
Natali.Korosteleva@gmail.com*

Проблема развития резистентности бактерий к имеющимся антибиотикам, делает актуальным выявление альтернативных средств,

угнетающих патогенную или условно-патогенную микрофлору. Одними из таких средств являются биологически активные вещества растительного происхождения, к которым относятся также эфирные масла [1–3].

Об антимикробной активности эфирных масел известно давно, при длительном контакте с ними, микробы фактически не вырабатывают к ним устойчивости [4, 5]. В последние годы отчетливо проявляется тенденция к научным разработкам по использованию эфирных масел для оптимизации среды обитания людей [6]. Учитывая тот факт, что в Сибири произрастает достаточное количество растений, имеющих в своем составе эфирные масла, представляло интерес определить их антимикробную активность. Объектом исследования было выбрано эфирное масло из плодов борщевика рассеченного, произрастающего в Красноярском крае.

В процессе экспериментов установлено, что эфирное масло плодов борщевика рассеченного количественно отгоняется в течение 52-53 ч. Ранее было установлено, что в эфирном масле плодов борщевика рассеченного Красноярского края содержится более 47 компонентов, причем состав всех пяти фракций масла различен [7], следует ожидать, что эти фракции масла могут различаться по антимикробной активности.

**Таблица 1.** Антимикробная активность различных фракций эфирного масла из плодов борщевика рассеченного МПК (мг/мл)

<b>Фракция</b> <b>М/о</b>	<b>Цельное</b>	<b>Ф 1</b>	<b>Ф 2</b>	<b>Ф 3</b>	<b>Ф 4</b>	<b>Ф 5</b>	<b>Ф 6</b>
<i>S.aureus 209p</i>	5,31	2,65	5,31	5,31	10,63	10,63	21,3
<i>MRSA</i>	2,65	1,33	1,33	2,65	2,65	2,65	5,31
<i>Escherichia coli</i>	10,63	21,3	21,3	10,63	5,31	2,65	1,33
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	2,65	2,65	2,65	1,33	1,33	0,66	0,66
<i>Proteus vulgaris</i>	10,63	21,3	10,63	5,31	5,31	5,31	2,65
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	2,65	1,33	1,33	2,65	5,31	10,63	10,63

По результатам исследования установлено, что все фракции эфирного масла борщевика рассеченного обладают антимикробной активностью в отношении ко всем взятым в эксперимент условно-патогенным микроорганизмам. Выявлено, что с увеличением времени отгонки, антимикробная активность масла изменяется (табл. 1). В отношении грамположительных микроорганизмов *S.aureus* и *MRSA*, а также грамотрицательной *Pseudomonas aeruginosa* антимикробная активность снижается с увеличением номера фракции масла. Воздействие эфирного масла борщевика рассеченного на грамотрицательные

*Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* и *Proteus vulgaris* свидетельствует об увеличении антимикробной активности масла с увеличением времени его отгонки.

### Список литературы

1. Вичканова С.А. Перспективы поиска микробных ингибиторов среди природных веществ из высших растений. // Сб. науч. трудов ВИЛР. Состояние и перспективы исследований биологически активных веществ из растений и создание на их основе новых лекарственных препаратов. М. 1983. С. 107–118.
2. Макачук Н.М., Лещинская Я.С., Акимов Ю.А. Фитонциды в медицине. Киев.: Наукова думка, 1990. 216 с.
3. Сидоренко С.В. Клиническое значение резистентности микроорганизмов к антимикробным препаратам // Российские медицинские вести. 1998. № 1. С. 28–34.
4. Шлегель Г. Общая микробиология. М.: Мир, 1987. 566 с.
5. Альбертс Б., Брей Д., Льюис Дж., Рэфф М., Робертс К., Уотсон Дж. Молекулярная биология клетки: В 3 т. М.: Мир, 1994. 517 с.
6. Солдатенков А.Т. Основы органической химии душистых веществ для прикладной эстетики и ароматерапии. М.: Химия, 2006. 240 с.
7. Шушеначева А.М., Оффан К.Б., Пиляева О.С., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла плодов борщевика рассеченного Красноярского края. // Мат. V Всерос. конференц. "Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья". Барнаул. 2012. С. 218-220.

### Исследование биохимических свойств растительных экстрактов

Ю.Ю. Лобова, И.А. Лутаева

*Научный руководитель – к.х.н. Е.Г. Шубенкова, к.х.н., О.П. Чжу  
ФБГОУ ВПО «Омский государственный технический университет»  
г. Омск, пр. Мира, 11, 644050, categ07@mail.ru*

Уменьшение защитных сил организма человека, в т.ч. снижение активности антиоксидантной системы, происходит за счёт воздействия радиации, УФ-облучения, инфекционных болезней, постоянных стрессов, курения, алкоголизма, некачественного питания. В результате этих процессов в организме возрастает концентрация свободных радикалов, избыток которых приводит к серьёзным патологическим изменениям и заболеваниям (атеросклероз, злокачественные образования, преждевременное старение).

Фармакологическая коррекция окислительного стресса осуществляется с помощью биологически активных веществ (БАВ), в частности антиоксидантов. Уменьшить вредное воздействие на организм свободных радикалов возможно при систематическом употреблении некото-

рых продуктов питания, а также биологически активных добавок и лекарственных препаратов, обладающих антиоксидантной активностью.

Самыми распространенными антиоксидантами являются: Витамин Е (а-токоферол); Витамин С (аскорбиновая кислота); Каротиноиды ( $\beta$ -каротин, ликопин и др.). Наиболее мощными антиоксидантными системами обладают растения. Поэтому одним из важных показателей качества растительного сырья является их антиокислительная активность.

Определение биохимической активности растительных экстрактов проводили по методике [1], предложенной для исследования природного сырья, фитопрепаратов и биологически активных добавок к питанию с высокой антиокислительной активностью (АОА). 0,05 Н раствор перманганата калия в среде 0,24 М серной кислоты титровали при комнатной температуре анализируемой пробой до обесцвечивания раствора. Для количественной характеристики АОА объектов введена величина В, представляющая собой содержание суммы БАВ восстанавливающего характера в пересчете на кверцетин в 1 мл или 1 г объекта. Чем выше величина В, тем более высокой АОА обладает объект.

Объектами исследований являлись водо-спиртовые и масляные экстракты почек березы. Экстракцию БАВ из растительного сырья проводили методом двухфазной экстракции. Результаты определения АОА представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Содержание биологически активных веществ в экстрактах почек березы

Время извлечения, мин	Содержание БАВ (эта-нол-вода), мг/мл	Содержание БАВ (растительное масло), мг/мл
10	0,208	0,091
15	0,227	0,112
20	0,227	0,089
25	0,208	0,066
30	0,179	0,056
35	0,156	0,05

В исследуемых объектах спектрофотометрическим методом было определено содержание каротиноидов. Для количественного определения каротиноидов 2 г экстракта помещали в мерную колбу вместимостью 25 мл, доводили до метки ацетоном и перемешивали. Оптическую плотность полученного раствора измеряли на спектрофотометре в максимуме поглощения при длине волны  $410 \pm 3$  нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения использовали ацетон. Результаты исследований представлены в таблице 2.

**Таблица 2.** Содержание каротиноидов в экстрактах почек березы

Время экстракции, мин	Масляная фаза, мкг/мл	Водо-спиртовая фаза, мкг/мл
35	0,077	0,051
30	0,081	0,053
25	0,098	0,185
20	0,116	0,204
15	0,121	0,212
10	0,127	0,225

В результате проведенных исследований установлено, что наибольшей антиокислительной активностью обладают экстракты при времени извлечения 15-20 мин. Кроме того, данные экстракты содержат и наибольшее количество каротиноидов.

### Список литературы

1. Способ определения антиокислительной активности / Патент Российской Федерации RU2170930. – Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова. - 05.05.2000.

### Химическое изучение состава цветков *Elaeagnus angustifolia*

**Н. Назиолла, Г.Е. Азимбаева, Б.М. Бутин**

*КазГос ЖенПУ*

*г. Алматы, Республика Казахстана, naz.nur-06@mail.ru*

Впервые проведено химическое изучение цветков *Elaeagnus angustifolia*. При этом установлено, что основным компонентом исследуемого сырья являются полифенолы, эфирные масла, белки, сырого жира, флаваноиды и антоцианы.

### Введение

Обеспечение высококачественными природными лекарственными средствами населения страны имеет большое социальное значение, несмотря на большие успехи в области создания синтетических лекарственных средств. В настоящее время большое внимание уделяется разработке и внедрению в практику здравоохранения эффективных и малотоксичных лекарственных средств на основе растительного сырья. Для расширения сырьевой базы и создания эффективных оригинальных препаратов необходимо проводить поиск новых сырьевых источников лекарственных растений, расширять изучение природных биологически активных веществ [1].

Учитывая необходимость комплексного использования растений, наличие достаточной сырьевой базы, широкое применение в народной

медицине, а также фитогенетическую связь с облепихой крушиновидной, актуальным является фармакогностическое изучение плодов и листьев лоха узколистного.

В связи с вышеизложенным, проблема изыскания природных сырьевых источников биологически активных веществ, эффективных для лечения различных заболеваний, является весьма важной и нуждается в решении [2].

Из литературных данных известно, что плоды лоха содержат углеводы, танины, витамин С, органические кислоты, соли фосфора и калия, которые применяются при заболеваниях желудочно-кишечного тракта. Стволы и ветви выделяют клейковидную камедь – «шари», которую используют в качестве эмульгатора. Из мякоти плодов получен препарат пшатин, который также обладает противовоспалительным свойством. Листья лоха содержат кумарин. А в цветках содержится огромное количество эфирного масла.

Цветки лоха двуполые, располагаются по одному в пазухах листьев плодоносящих побегов. Околоцветник изменчив по форме и в разных популяциях бывает бокаловидный, колокольчатый, воронковидный, или трубчато-воронковидной. Водный, спиртовой и масляный настои плодов *Elaeagnus* используют при простудных заболеваниях, гипертонической болезни, а также как жаропонижающее и противохорадочное средство. Свежие листья *Elaeagnus* используются как противовоспалительное и ранозаживляющее, а отвар – при простудных заболеваниях и лихорадке. Виды рода *Elaeagnus* являются прекрасными пескоукрепителями и мелиоративными растениями. На их корнях азотфиксирующие бактерии образуют корневые клубеньки, таким образом, лох обогащает почву азотом и способствует росту сопутствующих ему растений. Ценна и камедь, выделяющаяся из ствола. Она применяется для изготовления краски для тканей [3].

Исходя из этого, мы продолжили исследование химического состава цветков *Elaeagnus angustifolia* про израстающего на территории Казахстана.

### **Экспериментальная часть и обсуждение результатов**

В данной работе сырьем для исследования служили цветки *Elaeagnus angustifolia* Восточно-Казахстанской области Зайсанского района, отобранные в конце июне – начале июля 2011-2012 года.

Исследования проводили по методикам, принятым в химии растительного сырья [4].

Содержание влаги исследуемых объектов определяли гравиметрическим методом. Для определения сырой золы сжигали в муфельной печи до полного озоления [5].

Пектиновые вещества, дубильные вещества и витамин С определяли титрометрическим методом.

Содержание белка определялось методом Кьельдаля.

Растворимый сахар, флавоноиды, полифенолы, каротины определяли фотокалориметрическим методом. Клетчатка определена весовым методом в модификации А.Е. Ермакова. Результаты исследования химического состава приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Химический состав цветки *Elaeagnus angustifolia*

Виды растений		Цветки <i>Elaeagnus angustifolia</i>
Влажность, %		84,2
Зола, %		2,56
Экстрактивность, %	Вода	30,5
	Спирт	16
Органические кислоты, %		0,15
Аскорбиновая кислоты, мг/%		19,4
Антоцианы, %		0,1257
Флаваноиды, %		1,0962
Полифенолы, %		23,734
Сахар, %		0,050
Белки, %		22,69
Клетчатка, %		32,8
Сырой жир, %		2,18
Каротиноды, мкг/100г		412

Как видно из данных, приведенных в таблице, основные группы БАВ исследуемых видов идентичны, поэтому для названных видов отработана и приведена общая схема выделения и разделения выявленных БАВ.

Весовым методом определен сырой жир с применением аппарата Сокслета. Содержание сырого жира составляет – 2,18 %.

Определен состав основных групп биологически активных веществ в цветках *Elaeagnus angustifolia*. Из веществ первичного обмена обнаружены аминокислоты, сахар, витамин С, органические кислоты. Вещества вторичного обмена представлены преимущественно фенольными соединениями - дубильными веществами, флаваноидами, полифенолами. Среди перечисленных соединений доминирующими являются полифенолы.

Исследования состава и содержания аминокислот в растениях цветков *Elaeagnus angustifolia* проведено впервые. Методом газовой хроматографии было идентифицировано 20 аминокислот, причем цветки *Elaeagnus angustifolia* содержат все 20 незаменимых аминокислот: лейцин, валин, изолейцин, треонин, метионин, фенилаланин, лизин и триптофан.

Методом атомно-адсорбционного спектрального анализа в различных частях растений цветков *Elaeagnus angustifolia* установлено наличие 10 макро и микроэлементов: Cu, Zn, Mn, Fe, Co, Cd, Ca, Mg, K, Na. Содержание микроэлементов в исследованных объектах не превышает предельно допустимых норм.

### **Выводы**

1. Изучен химический состав цветков *Elaeagnus angustifolia*.
2. Определено содержание макро-микроэлементов в цветках *Elaeagnus angustifolia*.
3. В результате проведенного исследования определен комплекс биологически активных веществ в цветках *Elaeagnus angustifolia*. Полученные данные свидетельствуют о том, что изучаемый вид является полифенол продуцирующим растением. Высокое содержание сырого жира, клетчатки, сахара, аминокислот указывают на перспективность его дальнейшего исследования.

### **Список литературы**

1. Багиров И.М., Иващенко Н.В., Потанина О.Г. Разработка характеристик подлинности плодов лоха узколистного. // Фармация. 2007 г. -№ 4 - С. 15-17.
2. Абизов Е.А. Фармакогностический анализ плодов *Elaeagnus orientalis* L. // Фармация. – 2011. – № 7. – С. 19 – 21.
3. Самылина И.А., Иващенко Н.В., Багиров И.М. Анализ жирного масла лоха узколистного // Аптечный форум “От производителя до аптеки и потребителя”. Тезисы докладов. Москва, 2007 г.-С. 101-102.
4. Middleton E., Jr., Kandaswami C., Theoharides T.C. The Effects of Plant Flavonoids on Mammalian Cells: Implications for Inflammation // Heart Disease, and Cancer. *Pharmacol. Rev.* 2000. V. 52, No. 4. P. 673-751
5. Абизов Е.А., Толкачев О.Н. Влияние экстрагента на практический выход β-карболиновых алкалоидов из коры некоторых видов рода *Elaeagnus* L. // Химико-фармацевтический журнал. – 2011. – Т. 45. – № 11. – С. 23.

УДК 663.542.547.458.65

**Компонентный состав эфирных масел цветков  
*Helianthus tuberosus. L***

**Айсара Наймангазы, Г.Е. Азимбаева, Б.М. Бутин**

*КазГос ЖенПУ*

*г Алматы, Республика Казахстана*

*aisara\_24@mail.ru*

**Введение**

Топинамбур или земляная груша (*Helianthus Tuberosus.L*) относится к семейству астровых (Asteraceae), однолетнее растение. Многолетним его считают потому, что обычно выращивают на одном месте без ежегодной посадки, несколько лет. Топинамбур успешно произрастает различных на типах почв без применения каких-либо минеральных и органических удобрений. Практически во всех зонах возделывания у него нет вредителей и болезней, что позволяет обходиться без пестицидов. Топинамбур обладает низким коэффициентом накопления нитратов, тяжелых металлов и радионуклеидов даже в зонах с техногенным загрязнением. В связи с этим топинамбур является экологически чистым сырьем и может быть использован для разработки фитопрепаратов лечебного и профилактического назначения [1].

В народной медицине топинамбур находит широкое применение при лечении сахарного диабета, атеросклероза, заболеваний сердечно-сосудистой системы и желудочно-кишечного тракта, а также для устранения косметических дефектов (угревой сыпи, дряблости кожи, морщин). Применяются как клубни, так и наземная часть (стебли, листья, цветки) в виде водных настоев и отваров.

Эфирные масла растений представляют интерес как источник биологически активных веществ, на основе которых возможно создание новых оригинальных лекарственных средств [2].

Эфирное масло получали методом дистилляции. Выход эфирных масел (в пересчете на воздушно-сухое сырье) составил: для *цветков Helianthus Tuberosus.L* (Алматы) - 0,37 %, для *цветков Helianthus Tuberosus.L* (Ташкент) - 0,5 %.

Сведения по изучению компонентного состав эфирных масел *цветков Helianthus Tuberosus.L* (Алматы) и *цветков Helianthus Tuberosus.L* (Ташкент) в доступной нам литературе не обнаружено [3].

Компонентный состав эфирных масел анализировали методом хромато-масс-спектрологии на газовом хроматографе Agilent 6890/5973N. Использовали 30 м кварцевую колонку с наиолнителем

HP-5 (сополимер 5 %-дифенил-95 %-диметилсилоксана) с внутренним диаметром 0,25 мм с толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм. Количественный состав эфирного масла вычисляли по площадям пиков без использования корректирующих коэффициентов. Качественный анализ основан на данных компонентного состава эталонных масел и чистых соединений, а также библиотеки масс-спектрометрических данных Willey 7<sup>th</sup> edition (NIST'2010 масс-спектров) и каталогов [4, 5]. Идентифицированные компоненты и их процентное содержание в эфирных маслах представлены в таблицах 1-2.

**Таблица 1.** Компонентный состав эфирных масел цветков *Helianthus tuberosus* (Ташкент)

№	ВУ. мин	Содержание, %	Компонент
1	11.394	4.20	2,6,6- триметил-бутил [3,1,1] гептен-2-ен ( $\alpha$ -пинен)
2	12.541	0.62	Камфен (2,2-диметил-3-метилбутилцикло) [2.1.1] гептан
3	13.789	0.83	2-метил-6,6-диметил-бицикло[3,3,1] гептан ( $\beta$ - пинен)
4	14.292	0.09	2-метил-6-метилен-1,7-октадиен
5	15.327	0.20	3-октанон этил метил кетон
6	15.469	0.68	D-лимонен; изопропил- циклогексан-1
7	15.748	0.36	Гексил эфир, уксусной кислоты
8	15.941	3.04	Эвкалиптол
9	16.342	0.06	5,7-ди метил- ундекан
10	16.520	0.03	4-метил фениловый эфир гепта фтор масляной кислоты
11	17.078	0.22	Уксусная кислота, 2-этил эфира; 3-метилгептил ацетат
12	17.246	0.02	2-пропанол, 1,1 '-окси-бис-; 4-циклопентендиол -1 ,3, транс-6-гептен диола -2 ,4-
13	17.586	31.75	3,7-диметил-1,6-Октадиенол -3-,
14	17.865	0.05	1-пентенол -3, 3-метил-; Бутановой кислоты, 1-метилбутил эфир бутановой кислоты, 2-бутоксид-1-метил-2-оксоэтил эфир
15	18.114	0.33	3,7-диметил-6-октенол -3- диоксид; 3-гептил, 5-этил-5-метил-3-гептил; Метанона, дициклопропил-дициклопропилметан; Этен дисиклокетон
16	18.286	0.08	Сернистая кислота, 2-пентил пентил эфир; 2 (3H)-фуранон, дигидро-3-гидрокси-4,4-диметил-
17	19.007	0.28	тридекан
18	19.159	0.16	Метил винилкетон; 1-изобутоксид-2-этилгексан; Бутан, 1-хлор-2-метил-
19	19.251	2.10	Борнеол, изоборнеола; [2,2,1] гептанол -2, 1,7,7-

			триметил-(1S-эндо) -
20	19.763	0.35	Пропановой кислоты, 2-метил-, 3-метил-2-бутенил эфир E, E-6 ,11-тридекадиенол-1- ацетат, 3-метил-3-бутенол, ацетат
21	20.078	43.99	Трицикло [2.2.1.0 (2,6)] гептана, 1,3,3-Триметил-, 1,6-октадиенол-3-, 3,7-диметил-, пропаноат 1,5-диметил-1-винил-4-гексенил
22	20.164	0.91	2,4-гептадианал, 2,4-диметил. Циклопропанкарбоновой кислоты, 2,2-диметил-3-(1-пропенил) -, метил-эфир, [1.альфа, 3.бета (Z)..] - 1-пропанон, 1 - (5-метил-2-фуранил) -
23	20.261	0.10	Тридекан, 3-метил-. N, N'-ди-три-бутилкарбоамид
24	20.311	0.38	1,3,5-Циклопентадиен, 3,7,7-триметил-. Бензол, 1-метил-3-(1-метилэтил) - Фумаровая кислота, метил пентиловый эфир
25	20.631	0.13	n-масляная кислота 2-этил эфира октан, 3,3-диметил-Пропановой кислоты, 2-метил-, 2-метил бутиловый эфир
26	20.794	0.34	тетрадекан
27	20.900	0.11	Сернистой кислоты, гексил пентадекил стернонан; Циклопентанол, 1,2-диметил-3-(1-метилэтенил) - [1R-(1.альфа, 2.альфа, 3.бета.)] -
28	21.002	0.10	1-гексанола, 5-метил-2-(1-метилэтил); Масляная кислота, 2-тридециловый эфир 1-бутанола, 2,3-диметил-
29	21.073	0.05	Фенол, 2,3,6-триметил, Фенол, 2,4,6-триметил, Фенол, 2-этил-4-метил-
30	21.210	0.05	Ундекана, 3,6-диметил, гексадекан, 2,6,10-триметил, пентадекан, 2,6,10,14-тетраметил
31	21.347	0.04	1,4-циклогексадиен, 3-этенил-1, 2 - диметил-5H-5-метил-6 ,7-дигидропентафуразин; 1,3,8-ментатриен
32	21.458	0.11	Тетрадекан, Декан, 5-пропил-щавелевая кислота, изогексил неопентил эфир
33	21.519	0.16	Гептадекан, Тетрадекан, 4-этил, Додекан, 2-метил-6-пропил-
34	21.611	0.10	Декан, 3,3,5-триметил-, Пентан, 1,1'-окси-бис-, пропановой кислоты, 2-метил-, 2-метил, бутиловый эфир
35	21.677	0.10	Тетрадекан, 2-метил-октан, 2,7-диметил-, декан, 2,9-диметил-
36	21.814	0.28	Ундекана, 2,6-диметил-Декан, 5-пропил-Угольная кислота, изобутил 2- метил бутиловый эфир
37	21.915	0.14	. бета-D-монофуранозид, фарнезил, 2,6-октадиенол 1,

			3,7-диметил-ацетат, (Z)
38	22.052	0.22	Пентановой кислоты, 2-этил эфира; Пентановой кислоты, 2-метилбутил-эфир; Сернистой кислоты, гексил октил эфир
39	22.174	0.26	Уксусной кислоты, децил эфир; Дихлоруксусной кислоты, децил эфир
40	22.265	0.81	Бензол, 2,4 -1-метил, бензол, 2,4 -1-метил, пентадекана
41	22.428	0.37	Циклогексан, 3-метил; L-2-метилен-(1.альфа, 3. альфа, 5. альфа.); Циклопропан, 1 - (2-метилен-3-бутенил) -Циклооктен,
42	22.839	0.64	цис-8-метил-1.beta.-ацетил-гидрадиен; 2-бутендиоксил кислоты (Z) -, монододекил эфир; Трихлоруксусной кислоты, 4-метилпентил эфир
43	22.976	0.09	3,3-диметил-; декан, 2,8,8-триметил-, Гексан,
44	23.037	0.05	Октадекана, 2,6-диметил-, Тридекан, 2-метил-, Додекан, 2,6,10-триметил-
45	23.169	0.06	Додекан, 3-метил-,Сернистая кислота, бутиловый эфир тридециловый ундекана
46	23.392	0.03	п- циклогексана. Циклогексана, пентил-
47	23.570	0.13	гексадекан
48	23.651	0.05	Е, Е-6 ,11-тридекдиенол-1- ацетат изобутират, Гидрокси-.альфа.-трифенил ацетат
49	24.778	0.02	Декан, 2-метил-гексадекан, Ундекана, 2-метил-
50	24.940	0.04	Альфа, фенил-1-метил-3-пиперидил-эфир, Метан, трициклогексил-,2- ундеценил -10- эфир
51	25.148	0.44	2Н-1-бензопиранон -2-
52	25.686	0.07	2-акриловой кислоты, додецил эфир; Акриловая кислота, додецил эфир 2 -Акриловой кислоты, п-додецил эфир
53	26.133	2.86	диэтилфталат
54	33.472	0.04	октадекана
55	33.878	1.22	бис (2-этилгексил) эфир
56	35.335	0.04	Сернистая кислота, бутиловый эфир тетрадецил. додекан

**Таблица 1.** Компонентный состав эфирных масел цветков *Helianthus tuberosus* (Алматы)

№	ВУ.мин	Содержание,%	Компонент
1	10.500	0.09	. бета-пинен; 4-карен, (1S, 3S, 6R) - (-) - альфа-пинен
2	11.429	9.75	R-.альфа.-пинен. Бицикло [3.1.1] гепт-2-ен, (Альфа пинен)

3	12.546	1.33	Кампен, 2,2-диметил-3-метиллен бицикло [2,2,1] гептана
4	13.794	1.72	Бицикло [3.1.1] гептана, 6,6-диметил-2-метилен 1R-альфа.-пинен. 2,6,6-триметил- бицикло [3.1.1] гепт-2-ен, ( $\beta$ -пинен)
5	14.292	0.10	1,6-октадиен, 7-метил-3-метилен; -7-метил-3-метилен-окта-1; 6-диен бета-мирцен
6	14.738	0.02	3-карен
7	15.317	0.27	3-октанон, этил метил кетон
8	15.469	1.17	Циклогексан, 1-метил-4-(1-метилэтилен) -, (S)-лимонен Циклогексан, 1-метил-5-(1-метилэтилен) -
9	15.738	0.50	гексил эфир, уксусной кислоты
10	15.931	4.05	Эвкалиптол
11	16.398	0.02	1-изопропил-4-метил-1,4-циклогекса; диеновых гамма-терпинен 1-изопропил-4-метил-1,4-1 циклогекса; диеновых 1,4-циклогексадиен, 1-метил-4-(1-метилэтил) –гамма; терпинен. гамма.-терпинен 3-изопропил-6-метилен-1-циклогексен
12	17.022	0.05	Циклогексан, 1-метил-4-(1-метил) -; Циклогексан, 4-метил-3-(1-метил) Бицикло [4.1.0] гептен-2-, 3,7,7-триметил-
13	17.591	31.33	3,7-диметил-1,6-Октадиен-3-ол,
14	17.769	0.03	Пенталеновых, 1,2,3,3 а, 4,6 а-гексагидро Этанон, 1 - (2-метилфенил) - [2,2,1] гептен-2-
15	18.104	0.28	2 - (5-метил-фуранил -2)-пропиональдегид 3-этил-1,5-октадиен. Фенол, 3-амино-
16	19.027	0.09	1,7,7-триметилбицикло [2.2.1] гептанол-2 [2,2,1] гептанол-2, 1,7,7-триметил-, (изоборнеола) -1,7,7 -триметил-[2,2,1] гептанол-2-
17	19.240	1.65	Борнеол. Борнеол, изоборнеола
18	19.697	0.05	3-циклогексен-1-метанол, альфа,4-триметил-,(S). Бицикло [4.1.0] гептен -2, 3,7,7-триметил-
19	19.758	0.24	Е, Е-6,11-тридекадиен-1, ацетат. 3-метил-3-бутен-1-, ацетат. 2,4,4-триметил-1-гексен
20	20.083	42.59	1,5-диметил-1-винил-4-гексенил бутирата 1,6-Октадиен-3-, 3,7-диметил- 2-амино бензойной кислоты 1,6-Октадиен-3-, 3,7-диметил-, пропаноат
21	20.164	0.79	3,4-пиридиндиамин; Циклопропанкарбоновой кислота, 2,2-диметил-3-(1-пропенил) -, метил-эфир, [1.альфа, 3.бета (Z)..] - 2-циклопентен-1-карбоновой

			кислоты 1,2,3-триметил-
22	20.311	0.19	Бензойная кислота, 4-метил-, 1-метилпропил эфир Бензол, (1,1-диметилпропил) - бензол, (1,1-диметилпропил) -
23	20.662	0.03	3-циклогексенил-пропеналя-2-; 2,7-диокса-трицикло [4.4.0.0 (3,8)] дека-4 ,9-диен; 1,1-дифтор-2-метоксициклопропан
24	20.819	0.02	2,4-пентандион, 1,1,1-трифтор-; Бутан, 2-йод-2 ,3-диметил- Бутан, 2-бром-2 ,3-диметил-
25	20.895	0.05	Бронил ацетат. Уксусная кислота, 1,7,7-триметил-[2,2,1] гептил-2-эфир
26	21.352	0.02	1,4-циклогексадиен, 3-этинил-1 ,2-диметил-; 2-Метил-3-транс-профенилпипразин
27	21.814	0.02	1Н-3а,7-ментанеазулен, октагидро-; 3,6,8,8-тетраметил-[3R-(3.альфа , 3а.бета, 6.альфа, 7.бета, 8а.альфа)] 1,5-гексадиен-3 ,4-диол, 3,4-диметил-мурсенил ацетат
28	22.174	0.20	уксусной кислоты, ацетат 1-деканол ацетат 1-децил ацетат; уксусной кислоты, децил эфира; ацетата с 10 децил ацетат; додеканол -1- ацетат додецилсульфата спирт, ацетат 1-додеканол ацетат N-додецилсульфата
29	22.311	0.05	1,4- ментанеазулен, декагидро-4, 8, 8-триметил-9-метилен-, [1S-(1.альфа .бета., 4.альфа., 8а.бета.)] 1,4-ментанеазулен, декагидро-4,8,8-триметил-9-метилен-, [1S-(1.альфа., 3а.бета., 4.альфа., 8а.бета.)] [5,5] ундекан, 3,7,7-триметил-11-метилен-,
30	22.428	0.07	Кариофиллен; Бицикло [7.2.0] ундекан -4, 4,11,11-триметил-8-метилен-[1R-(1R *, 4Z, 9S *)] - бицикло [7.2.0] ундекан,4,11,11-триметил-8-метилен-[1R-(1R *, 4Z, 9S *)] -
31	23.651	0.02	2Н-пиран, 2-этилтетрагидро-2,6,6-триметил-терпинеол, цис-.beta -.
32	25.148	0.36	2Н-1-бензопиранон -2-
33	26.133	2.86	диэтилфталат

Как видно из таблицы, основными компонентами эфирного масла *цветков Helianthus tuberosus* (Алматы) являются: альфа-пинен- (4,20 %), 1,6-Октадиенол -3-, 3,7-диметил- (31,75 %), диэтилфталат (2,86 %), бис (2-этилгексил) эфир (1,22 %);

И для *цветков Helianthus tuberosus* (Ташкент): 2,6,6-триметил-, бицикло[3.1.1] гепт-2-ен (альфа-пинен)- (9,75 %), 1,5-диметил-1-винил-4-гексенил бутирата 1,6-Октадиенол-3-, 3,7-диметил- 2-аминобензойной кислоты 1,6-Октадиенол-3-, 3,7-диметил-, пропаноат (42,59 %), 1,6-Октадиенол-3-,3,7-диметил- (31,33 %).

Таким образом, впервые методом хромато-масс-спектрометрии исследован компонентный состав эфирных масел *цветков Helianthus Tuberosus.L* (Алматы) и *цветков Helianthus tuberosus* (Ташкент).

### Литература

1. Кочнев Н.К. Топинамбур-биоэнергетическая культура XXI века / Н.К. Кочнев, М.В. Калиничева-М.: Арес, 2002. - 75 с.
2. В.В. Николаевский, А.Е. Еременко, И.К. Иванов «Биологическая активность эфирных масел», Москва, «Медицина», 1987, с. 144.
3. Б.Н. Головкин, З.Н. Руденская, И.А. Трофимова, А.И. Шретер «Биологически активные вещества растительного происхождения», Москва, «Наука», 2001, том 2, с. 471.
4. F.W. McLafferty, D.B. Stauffer, The Wiley / NBS Registry of Mass Spectral Data; Wiley-Interscience, 1988. Vol. 1-2.
5. Eight Peak Index of Mass Spectra; Royal Society of Chemistry: University of Notinham, Ehngland, Third Edition, 1983. Vol. 1-2.

### Сравнительное изолирование хлорамбуцила из крови

*М.Л. Столяров*

*Научный руководитель — д.ф.н., профессор, В.К. Шорманов*

*Курский государственный медицинский университет,*

*305041, г. Курск, ул. К. Маркса, 3, stolyarov\_mikhail@rambler.ru*

Хлорамбуцил (лейкеран) широко применяется в различных областях медицины. Показаниями к его применению являются онкологические заболевания, а также заболевания, в патогенезе которых имеет место аутоиммунный компонент.

Хлорамбуцил обладает высокой токсичностью по отношению к теплокровным организмам. LD<sub>50</sub> для крыс при однократном введении составляет 21-23 мг/кг [3]. В зарубежной литературе описаны случаи отравления данным препаратом [1].

Вопросы химико-токсикологического анализа данного вещества остаются недостаточно изученными. Существующие методики изолирования и определения хлорамбуцила и близких по структуре соединений в биологическом материале обладают недостаточно высокой экспрессностью и селективностью, отличаются сложностью и дорогостоящей применяемой аппаратурой [2].

Целью данного исследования явилось изучение особенностей изолирования хлорамбуцила из крови изолирующими агентами различной природы, выбор оптимального изолирующего агента и подбор условий изолирования.

Объектом исследования явилась субстанция хлорамбуцила фирмы «Sigma-Aldrich» с содержанием основного вещества не менее 99,5 %.

Изучали особенности изолирования хлорамбуцила из биологического материала растворителями различной химической природы: водой и водными растворами кислот и щелочей (0,1 н. раствор гидроксида натрия, 8 % раствор уксусной кислоты), карбоновыми кислотами (ледяная уксусная кислота), сложными эфирами карбоновых кислот (уксусный ангидрид), кетонами (ацетон), спиртами (метанол, этанол, пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1, изобутанол), гетероциклическими кислородсодержащими соединениями (диоксан), алканами (гексан, гептан), галогеналканами (гексан, гептан), аренами (бензол, толуол, оксиллол), сложными и простыми эфирами (диэтиловый эфир, метилацетат, этилацетат, пропилацетат, бутилацетат), нитрилами (ацетонитрил).

Для этого готовили модельные смеси исследуемого вещества и крови человека, которые выдерживали при 18–20 °С в течение 1,5 часов после их приготовления. Осуществляли двукратное изолирование хлорамбуцила из модельных смесей при соотношении изолирующего агента и биологического материала 2 : 1 (по массе). Продолжительность каждого настаивания составляла 30 минут.

Получаемые извлечения очищали от соэкстрактивных веществ биологической матрицы методом адсорбционной высокоэффективной ТСХ, используя тонкий слой гидроксированного сорбента СТХ-1А и подвижную фазу гексан-диоксан-пропанол-2 в объёмных соотношениях 12,5 : 5 : 1.

Хлорамбуцил элюировали из сорбента этилацетатом. Элюат испаряли, а анализируемое вещество, содержащееся в остатке, переводили в соответствующее нитропроизводное путем обработки 10 % раствором нитрата калия в концентрированной серной кислоте.

Количество хлорамбуцила в извлечениях определяли по интенсивности поглощения его нитропроизводного в среде разбавленного раствора гидроксида натрия при длине волны 325 нм, используя уравнение градуировочного графика.

Сравнение результатов изолирования показало, что наибольшая степень извлечения достигается при использовании в качестве изолирующего агента ацетона (64,19 %).

Хлорамбуцил очень хорошо связывается с белками крови (до 99 %), чем объясняется неполное извлечение введенного в биологический объект препарата.

Предложенная методика достаточно хорошо воспроизводима, отличается простотой выполнения, не требует применения сложной аппаратуры и значительных затрат времени на воспроизведение. Она

может быть использована в практике при проведении экспертизы в случае отравления хлорамбуцилом.

### **Выводы**

1. Изучено изолирование хлорамбуцила из крови человека изолирующими агентами различной природы.
2. Показана целесообразность использования ацетона в качестве изолирующего агента при химико-токсикологическом исследовании хлорамбуцила.

### **Литература**

1. Ammenti A, Reitter B, Müller-Wiefel D.E. // *Helv. Paediatr. Acta.* 1980. V. 35. № 3. P. 281-287.
2. Davies I.D. // *J. Chromatogr. B.* 1999. V. 732. № 2. P. 173–184.
3. Elson L. A. // *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 1958. V. 68. P. 826-833.

### **Определение асептического воздействия омического нагрева органических пищевых жидкостей в лабораторных условиях**

**Н.В. Тихонов, И.Н. Тихонова**

*Научный руководитель — д.т.н., профессор Попов А.М.  
Кемеровский технологический институт пищевой промышленности  
650056, г. Кемерово, б-р Строителей, 47, [nikolaytkhnv@gmail.com](mailto:nikolaytkhnv@gmail.com)*

Для удовлетворения потребностей рынка, в частности по концентрированным сокам, используются различные технологии удаления жидкости и асептирования.

Кроме соков, активно концентрируются продукты, содержащие частицы с размерами до 25 мм, для которых при использовании обычных методов теплообмена требуется интенсивная обработка жидкой фазы, чтобы гарантировать, что каждая частица стерилизуется на всю глубину. Это может привести к потере вкусовых качеств и разрушению питательных веществ, а также к механическому повреждению частиц.

В химической технологии известен метод прямого омического нагрева водных растворов, который пытаются применить в пищевой промышленности. При объединении омического нагрева с технологией стерильных контейнеров или системой заполнения тары этот процесс способен увеличить выход готового продукта с дополнительной степенью сохранности, позволяющей сразу хранить продукт на полках складов и хранилищ с минимальными условиями [2].

Полученные в университете Огайо лабораторные результаты подтвердили, что омический нагрев уже при промышленных частотах 50-60 Гц имеет асептическое, спороцидное влияние [3] на спорообразую-

щие бактерии выше, чем традиционные конвективные методы нагрева, хотя тепловой эффект все еще является ключевым. Там же разработаны и запатентованы математические модели процесса омического нагрева, учитывающие его асептическое влияние [4].

Асептическое влияние омического нагрева распространяется на продукт непосредственно в процессе удаления влаги, не требует специальных затрат и отдельного аппаратного оформления. Необходимо учитывать только степень изолированности греющей камеры от влияния внешней среды и подготовительные асептические меры для электродов и емкости для сбора продукта.

В данной работе нами поставлена и решена задача по определению количественных и качественных асептических характеристик омической греющей камеры в условиях соприкосновения продукта с окружающей средой и в герметичных условиях обработки.

В качестве объекта исследования был взят диффузионный свекольный сок с содержанием сухого вещества  $8 \pm 0,7$  %, полученный экстракцией свекольной стружки тёплой ( $50...55$  °С) дистиллированной водой. Омический нагрев и выпаривание свекольного сока производился по методике описанной ранее в [5] до содержания сухих веществ в соке (по рефрактометру) до  $50 \pm 3$  % Для обеспечения герметичности при проведении процесса выпарки, в стакане поддерживалось небольшое избыточное давление  $20...27$  мм вод. ст.

Проведенные по ГОСТ 10444.12-88 исследования образцов сока и концентрата полученного омическим нагревом на содержание дрожжей и плесневых грибов, позволяют заключить, что метод омического нагрева обладает хорошим потенциалом не только как метод удаления жидкости, но и как асептический метод. Обнаруженные в образцах концентрата плесневые грибы в кол-ве  $1$  шт/см<sup>3</sup> можно отнести к погрешностям эксперимента на стадии отбора проб, однако для получения продукта, соответствующего требованиям стерильности пищевых продуктов, рекомендуется проводить омическую обработку в изолированной греющей камере.

**Таблица 1. Содержание дрожжей и плесневых грибов в образцах**

Материал	Дрожжи, шт/см <sup>3</sup>	Плесневые грибы, шт/см <sup>3</sup>
Диффузионный свекольный сок	133	12
Концентрат, полученный в контакте с окр. средой	0	1
Концентрат, полученный в герметичных условиях	0	0

### Список литературы

1. Collection, Storage, Retrieval and Distribution of Biological Materials for Research, Cell Preservation Technology 6 (1), 2008 p. 3–58.
2. David L. Parrot // Use of Ohmic Heating for Aseptic Processing of Food Particulates, Food Technology 46 (12) 1992, p. 68-72.
3. V.M. (Bala) Balasubramaniam, S.K. Sastry // Food Science and Technology, The Ohio State University Extension – Columbus, 2003. FSE-4-05.
4. Попов А.М., Тихонов Н.В., Тихонова И.Н. // Техника и технология пищевых производств, КемТИПП, № 1 (28), 2013. с. 81-88.

### 3-(β-Аминоэтил)-5-замещенный фенил-1,2,4-оксадиазолы, как объекты изучения химической стабильности

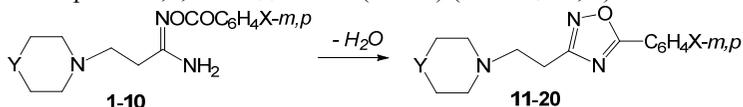
А.Б. Узакова, Г.Т. Дюсембаева

*Научный руководитель – академик НАН РК К.Д. Пралиев  
АО “Институт химических наук им. А.Б. Бектурова”  
Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106,  
lkayukova@mail.ru*

Авторами установлено, что 3,5-замещенные 1,2,4-оксадиазолы представляют интерес для практической медицины, поскольку обладают местноанестезирующими и противотуберкулезными свойствами [1, 2].

В последние десятилетия появились работы, в которых активно исследуются вопросы химической устойчивости 1,2,4-оксадиазолов. Перегруппировка Боултона-Катрицкого – одно из направлений, вызывающих повышенный интерес в связи с легкостью превращения этих гетероциклов в процессе синтеза и стандартных химических манипуляций – перекристаллизации, хранения на свету и др. [3, 4].

У авторов имеется опыт наблюдения лабильности таких систем [5, 6]. Для дальнейшего исследования стабильности синтезированы, охарактеризованы физико-химическими методами и ИК-спектроскопией 3-(β-пиперидин-1-ил)- и 3-(β-морфолин-1-ил)этил-5-замещенный фенил-1,2,4-оксадиазолы (**11–20**) (таблицы 1, 2):



Y = CH<sub>2</sub>; X = *p*-CH<sub>3</sub>O (**1**, **11**); *p*-CH<sub>3</sub> (**2**, **12**); H (**3**, **13**); *p*-Br (**4**, **14**); *m*-Cl (**5**, **15**)

Y = O; X = *p*-CH<sub>3</sub>O (**6**, **16**); *p*-CH<sub>3</sub> (**7**, **17**); H (**8**, **18**); *p*-Br (**9**, **19**); *m*-Cl (**10**, **20**)

Синтез соединений **11–20** выполнен при нагревании оснований О-ароил-β-аминоэтилпропиоамидоксимов (**1–10**) в ДМФА при 70 °С в

течение нескольких часов. Соединения **11–20** выделены после упаривания растворителя в вакууме масляного насоса и перекристаллизации органического остатка из *i*-PrOH.

**Таблица 1.** Физико-химические данные 3-(β-амино)этил-5-замещенный фенил-1,2,4-оксадиазолов (11-20)

№	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Выход, %	51	56	63	70	74	63	66	95	75	86
т. пл., °С	224	232	206	230	208	230	220	205	224	190
$R_f$	0,86	0,71	0,75	0,68	0,81	0,75	0,71	0,50	0,67	0,76

**Таблица 2.** Инфракрасные спектры 3-(β-амино)этил-5-замещенный фенил-1,2,4-оксадиазолов (11-20), таблетка в КВг, см<sup>-1</sup>

№	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$\nu_{C=N}$	1662	1662	1663	1662	1664	1670	1650	1663	1675	1665
$\nu_{C=C}$	1550; 1598	1550; 1595	1553; 1598	1547; 1587	1557; 1660	1550; 1598	1560; 1596	1559; 1596	1549; 1592	1557; 1596

Таким образом, на данной стадии исследования строения 1,2,4-оксадиазолов **11–20** не имеется оснований утверждать, что их структура претерпела изменения.

### Список литературы

1. Пат. 18598 РК. / Каюкова Л.А., Пралиев К.Д., Агзамова Р.А., Бисмилда В.Л., Кожамкулов У.А.; заявл. 16.03.2005; опубл. 15.12.10, Бюл. № 12.
2. Инновац.пат. 24825 РК. / Каюкова Л. А., Пичхадзе Г.М., Мухамеджана Г.С., Кадырова Д.М.; заявл. 25.11.2010; опубл. 15.11.11, Бюл. № 11.
3. Karbonits D., Kanzel-Svoboda I., Horváth K.J. // Chem. Soc., Perkin Trans., I. 1982. P. 759–766.
4. Li J.J. Name Reactions. 4th Ed. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2009. P. 62.
5. Бекетов К.М., Каюкова Л.А., Пралиев К.Д., Байтурсынова Г.Ф. // Химический журнал Казахстана. 2011. № 4 (35). С. 14–19.
6. Kayukova L.A., Orazbaeva M.A., Gapparova G.I., Beketov K.M., Espenbetov A.A., Faskhutdinov M.F., Tashkhodjaev B.T. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. Vol. 46. № 7. 2010. P. 879–886.

## **Культивирование в лабораторных условиях *Pseudomonas aeruginosa* для получения пиоцианина**

***И.Ю. Хохлова***

*Научный руководитель — Доцент, к.м.н. М.В. Чубик*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Традиционным источником промышленных антибиотиков являются микроорганизмы – бактерии, стрептомицеты и плесневые грибы. Различия видовых особенностей обуславливают получение разных типов антибиотиков, а так же различия в процессе культивирования данного микроорганизма.

Антибиотики являются продуктом своего рода защитной реакции – антагонизма, естественного подавления жизнедеятельности окружающих микроорганизмов с помощью первичных или вторичных метаболитов [1]. Антибиотики, как правило, являются достаточно сложной структурой и относятся к вторичным метаболитам. Антибиотик не наносит вреда организму продуцента, но имеет разрушающее воздействие на клеточные структуры окружающих бактерий или грибов.

Учитывая типичную среду обитания, естественные пути метаболизма и условия культивирования, можно смоделировать в лабораторных условиях типы поведения и развития продуцента и определить круг подавляемых им микроорганизмов.

Используемый в работе непатогенный штамм *Pseudomonas aeruginosa* уже доказал свою антагонистическую активность посредством выделения пиоцианина в проведении опыта перпендикулярных штрихов [2, 3].

Выделение пиоцианина сопровождается характерным сине-зеленым окрашиванием среды, что облегчает наблюдение за активностью процесса антагонизма.

Важной составляющей процесса культивирования является подбор правильной среды. В работе были использованы стандартные коммерческие среды для культивирования микроорганизмов ГРМ-№ 2, ГРМ-агар и ГРМ-№ 9 для выделения пигмента пиоцианина. Все они в равной степени доказали свою пригодность в качестве питательных сред в процессе культивирования *P. aeruginosa*.

Культивирование проводилось в различных условиях: варьировались температура и время экспозиции, тип и объем питательной среды, наличие или отсутствие перемешивания в процессе культивирования.

Исследования начались с культивирования продуцента на малых объемах (25 мл) плотных питательных сред в чашках Петри при температуре (25 и 37) °С и времени экспозиции от 24 до 96 часов. Резуль-

тат оказался удовлетворительным – продуцент хорошо развивался, наблюдалась яркая синяя окраска, при выделении пиоцианина выход конечного продукта составил от 2 до 9 мг с одной чашки. Температурный режим не оказывает заметного влияния на выделение пиоцианина, а среднее необходимое время экспозиции составляет 72 часа.

Однако культивирование на плотных средах плохо поддается масштабированию – необходимому процессу при промышленном культивировании микроорганизма-продуцента.

В жидких средах *P. aeguginosa* так же показывает удовлетворительный рост, но в процессе создаются некоторые сложности. Например, появляется пленка на поверхности питательной среды, что затрудняет аэрацию и снижает эффективность процесса культивирования. Решением этой проблемы является равномерное перемешивание питательной среды, осуществляемое лабораторным шейкером или магнитной мешалкой – в зависимости от объема питательной среды.

Был поставлен опыт по проведению масштабирования культуры продуцента с коэффициентом перехода к следующему объему, равному 10, от 10 до 1000 мл.

Но с увеличением объема питательной среды эффективность выделения пиоцианина падает, выход конечного продукта очень маленький – менее 5 мг с 1000 мл среды, что по сравнению с культивированием на плотных средах является неудовлетворительным.

Как решение этого вопроса может стать переход к автоматизированному культивированию в лабораторном биореакторе, способном обеспечить поддержание должного уровня жизнеспособности продуцента, в том числе аэрацию.

### Список литературы

1. Егоров Н.С. Основы учения об антибиотиках. – М.: Наука, 2004. 528 с.
  2. Хохлова И.Ю. // Материалы IX Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». 2012. Т. 1. С. 1001-1004.
-

## Изучение сорбционных свойств по отношению к некоторым тяжелым металлам азотсодержащих гетероциклов на основе гликолурила

***А.К. Шибазева<sup>1</sup>, Е.Г. Черемней<sup>2</sup>, Е.К. Тайшибекова<sup>1</sup>***

*Научные руководители — д.х.н., профессор А.А. Бакибаев<sup>1</sup>,  
д.х.н., профессор Л.К. Салькеева<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Казахандинский государственный университет имени академика*

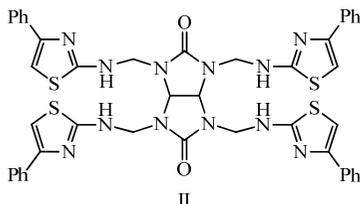
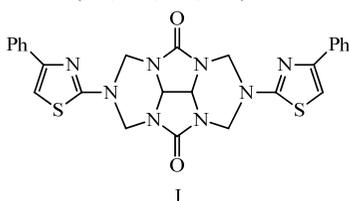
*Е.А. Букетова, г. Караганда, Казахстан, ai\_gerim86@mail.ru*

<sup>2</sup>*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

В настоящее время очистка сточных вод промышленных предприятий от ионов металлов является актуальной экологической проблемой. Особую опасность представляют тяжелые металлы, поскольку они в большинстве своем практически не выводятся из биологических объектов. Кроме того, эти металлы попадая в обычные канализационные стоки, нарушают работу очистных систем и отравляют водоемы [1-3].

Определение микроколичеств ионов Zn, Cd, Pb, Cu при оценке степени загрязнения окружающей среды является важной прикладной аналитической задачей. Одним из перспективных путей решения данной задачи является сорбционное концентрирование с помощью комплексообразующих сорбентов, которые характеризуется эффективностью извлечения микроэлементов из растворов, простотой в выполнении и удобством для последующего определения исследуемых элементов различными методами анализа, что позволяет использовать доступное оборудование, снизить общую стоимость анализа. Объектом исследования являются синтезированные нами новые гетероциклические соединения (I) и (II) по отношению к ряду металлов (Zn, Cd, Pb, Cu).



Исследуемые растворы с заданной концентрацией Zn, Cd, Pb и Cu пропускали через сорбенты (I) и (II). Время экспозиции составило от 5 минут до 3,5 часов. Результаты сорбционного концентрирования на синтезированных полимерных сорбентах приведены в таблице.

Определяемый элемент	Исходная концентрация	I	I	II	II
		5 мин	210 мин	5 мин	210 мин
Zn	10 мг/дм <sup>3</sup>	6,1	3,1	8,5	12,4
Cd	1 мг/дм <sup>3</sup>	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	0,035
Pb	1 мг/дм <sup>3</sup>	0,22	0,027	< 0,0002	0,059
Cu	10 мг/дм <sup>3</sup>	0,44	< 0,0005	0,45	< 0,0005

Как видно из таблицы наиболее высокая степень очистки была достигнута нами с использованием сорбента (I).

Для контроля содержания микроэлементов в исследуемых образцах использовали метод инверсионной вольтамперометрии, который основан на способности анализируемого элемента или вещества. Измерения проводили с помощью комплекса аналитического вольтамперометрического СТА (производитель ООО "ИТМ", г. Томск).

Более детальное изучение синтезированных соединений (I) и (II) является предметом дальнейших исследований.

### Список литературы

1. Патент 2217231 (Россия). Способ извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов / Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Лилин С.А., Козлов В.А., Максимов А.И., Титов В.А. // БИ. 2003. № 33. С. 389.
2. Патент 2292305 (Россия). Способ извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов / Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Холомейдик А.Н., Шевелева И.В., // БИ. 2007. № 3. С. 597.
3. Ларионов Н.С., Боголицын К.Г., Богданов М.В., Кузнецова И.А. Характеристика сорбционных свойств верхового торфа по отношению к d- и p-металлам // Химия растительного сырья. 2008. № 4. С. 147-152.

### Иммобилизация фермента глюкооксидазы методом инкапсулирования в бимодальную кремнесодержащую золь – гель матрицу

*М.В. Шорохов*

*Научный руководитель — к.х.н., доц. Т.В. Рогова*

*Тулский государственный университет,*

*300012, Тульская область, Тула, пр. Ленина, 92, [tesresc@yandex.ru](mailto:tesresc@yandex.ru)*

Ферменты как биологические катализаторы обладают очень высокой специфичностью действия и высокой каталитической активностью. В настоящее время большой интерес вызывает область научных исследований иммобилизации ферментов путем присоединения их тем или иным способом к инертной и нерастворимой полимерной матрице с возможностью создания высокоселективных биосенсоров.

В связи с обладанием ряда преимуществ, в последние годы получила распространение золь-гель технология: способ иммобилизации клеток и ферментов в золь-гель матрицы, выделяющих ее из других методов иммобилизации [1]. Для метода характерна высокая экспрессность, простота исполнения, нетоксичность, низкая стоимость и доступность прекурсоров, высокая механическая прочность матриц, постоянство занимаемого носителем объема, сохранение биологической активности ферментов.

Целью настоящей работы является получение биорецепторных элементов на основе глюкозооксидазы, инкапсулированной в бимодальные кремнийсодержащие золь-гель матрицы. Сравнение параметров работы биосенсоров для определения глюкозы с биорецепторными элементами на основе глюкозооксидазы, инкапсулированной в золь-гель матрицы различного состава и апрабация полученных биосенсоров при определении содержания глюкозы в реальных образцах вин.

Сигнал регистрировали при помощи амперометрической установки, интегрированной с персональным компьютером, используя кислородный электрод, на поверхности которого располагали рецепторный элемент. Применяемая аппаратура позволяет производить высокоточные измерения в наноамперном диапазоне токов. Обработка сигнала производилась с помощью специализированного программного обеспечения IPC 2000.

В ходе работы были получены биорецепторные элементы на основе фермента глюкозооксидаза, иммобилизованные в бимодальную золь-гель матрицу на основе тетраэтоксисилана, полиэтиленгликоля-3000, с различным содержанием гидрофобной добавки-метилтриэтоксисилана.

**Таблица 1.** Методики иммобилизации биомассы

№ матрицы	Si(OEt) <sub>4</sub> , мл	Si(OEt) <sub>3</sub> Me, мл	Объем 0,1 М раствора PEG 3000, мл	Катализатор
Матрица 2	0,417	0,83	0,1	NaF
Матрица 3	0,375	0,125	0,1	NaF

Изучены и сравнены основные аналитические и метрологические характеристики полученных биосенсоров. Сравнение субстратной специфичности для биорецепторных элементов 1 – 2 показало, что во всех случаях наблюдается максимальный отклик на глюкозу. Коэффициент чувствительности в случае рецепторного элемента № 1 в два раза больше, чем у рецепторного элемента № 2, соответственно нижняя граница так же ниже в 3 раза и составляет 0,1 ммоль/дм<sup>3</sup>, а предел обнаружения составил 0,05 ммоль/дм<sup>3</sup>. Рецепторный элемент № 1 характеризуется лучшей повторяемостью, так как стандартное относительное отклонение ниже в два раза чем у рецепторного элемента № 2.

Долговременная стабильность рецепторных элементов № 1-2 составила 15 и 14 суток соответственно. В следствии выводов сделанных по проделанной работе было решено использовать рецепторный элемент № 1 для определения концентрации глюкозы в реальных образцах.

Апробацию биосенсора на основе выбранного рецепторного элемента проводили на образцах вин, референтным методом было иодиметрическое титрование [2]. Содержание глюкозы в образце сока составило  $9,99 \pm 0,1$  г/дм<sup>3</sup> при определении с помощью биосенсора и  $10,1 \pm 0,1$  г/дм<sup>3</sup> титрометрически. Данные полученные определением глюкозы в винах расходятся незначительно, что свидетельствует об отсутствии систематической погрешности биосенсорной методики.

Таким образом, в ходе работы были получены стабильные биорецепторные элементы. Сравнительное изучение параметров работы биосенсоров показало, что биосенсорный элемент № 1 характеризуется более высокой чувствительностью, и воспроизводимостью, и может быть использован для определения глюкозы в образцах сока.

### Список литературы

1. Guisan J.M. "Immobilization of enzymes and cell" Humana Press, Totowa New Jersey 2007, p 449.
2. Коренман Я.И., Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: в 4-ех книгах. 2-е изд., Книга 1. Титрометрические методы анализа. – М.: КолоС, 2005. – 239 с.

## Исследование аминокислотного состава растений гармалы

*К. Шуиншинова*

*Научный руководитель: к.х.н., доцент К.Б. Бажыкова  
Казахский государственный женский педагогический университет  
Республика Казахстан, г. Алматы*

С давних времен гармала использовались при различных заболеваниях, главным образом, как наружное средство, болеутоляющее при болях в суставах, от укусов змей и скорпионов, при кожных болезнях.

Гармала относится к семейству парнолистниковых (*Zygophyllaceae*) и имеет несколько других названий: могильник, рута степная. Как известно, гармала – это многолетнее дикорастущее травянистое растение.

В состав растения входит большое количество алкалоидов. В надземной части гармалы содержатся алкалоиды; органические кислоты, сапонины; в семенах – большой набор алкалоидов и жирное масло, в его составе кислоты; каротиноиды; стероиды.

Её дым успокаивает, расслабляет и дезинфицирует. Тысячи лет её возжигают во время эпидемий, ритуального очищения и развития экстрасенсорных способностей. В зависимости от дозы, она может быть лекарством, а может привести к интоксикации. Её принято относить к психоделикам, но с таким же успехом ею лечат наркотическую и даже никотиновую зависимость [1].

Каждый вид растений содержит специфические белки, свойственные только им. О качестве белков судят по содержанию в них аминокислот.

Аминокислоты являются основой всех природных белков и представляют собой важнейшую и незаменимую составную часть пищи человека и корма животных. Недостаток той или иной аминокислоты в организме человека отражается, в первую очередь, на возможности и скорости регенерации белков и гормонов, ферментов, приводит к потере аппетита, нарушению координации движения, роста молодого организма, развитию особо опасных заболеваний, таких как туберкулез, рак, возможно и СПИД.

Аминокислоты оказывают влияние почти на все функции организма. Они действуют естественным образом и снабжают организм всем, в чем он нуждается для выполнения своей работы и без риска побочных действий, присущих медикаментам [2].

Поскольку гармала представляет интерес как источник алкалоидов, его аминокислотный состав ранее не был изучен. Поэтому представляла интерес изучить аминокислотный состав гармалы обыкновенной произрастающих на территориях Казахстана.

В качестве объекта служила надземная часть гармалы обыкновенной.

Количественное определение аминокислотного состава надземной части гармалы проводилось методом газо-жидкостной хроматографии, который проводили на газовом хроматографе «Карло Эрба» (Италия).

Условия хроматографирования:

- температура пламенно-ионизационного детектора 300 °С
- температура испарителя 250 °С
- начальная температура колонки (печи) 110 °С
- конечная температура колонки 250 °С
- скорость программирования температуры колонки: от 110 °С до 185 °С – 6 °С в мин; от 185 °С до 250 °С - 32 °С в мин. При достижении температуры колонки 250 °С она должна сохраняться до полного выхода аминокислот. Для разделения аминокислот использовалась колонка из нержавеющей стали, размером 400 на

3 мм, заполненная полярной смесью из 0,31 % карбовакса 20 м, 0,28 % силара 5 ср и 0,06 % хромсорбе *WA-W*- 120-140 меш.

Статистическая обработка материалов проводилась на ЭВМ ДВК-3 [3]. Результаты определения приведены в рисунке 1.

количество, мг/100г

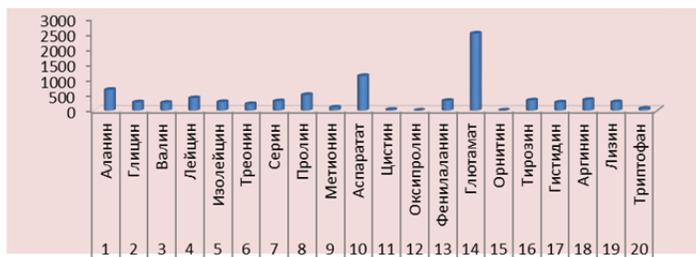


Рисунок 3. Содержание аминокислотного состава надземной части гармалы

Таким образом, в результате количественного определения аминокислотного состава надземной части гармалы методом газо-жидкостной хроматографии нами было обнаружено содержание 20 аминокислот. Из них в большем количестве содержатся глютамат, и аспаратат, а в минимальном количестве орнитин и оксипролин.

### Литература

1. Курачко К.И., Умаров А.У., Маркман А.Л. Масло семян *Peganum harmala*. — «Химия природн. соед.», 1969 г., изд. 5-й, № 5. с. 68-72.
2. Георгиевский В.П., Комисаренко Н.Ф., Дмитрук С.Е. Биологически активные вещества лекарственных растений - Новосибирск: Наука. – 1990. – 250 с.
3. Adams R. Determination of amino acid profiles biological samples by gazchromatography. // J. Chromatography, 95. 2. 1974. pp. 188-212.

## Секция III.

### Теоретические и прикладные аспекты физической и аналитической химии

---

---

#### Применение поверхностно активных веществ в тонкослойной хроматографии катионов металлов

*А.Ф. Абдулина*

*Научный руководитель – к.х.н., доцент, Ю.Ю. Петрова  
Сургутский государственный университет  
ул. Ленина, 1, mlgr1347@mail.ru*

В данной работе изучено действие поверхностно активных веществ на эффективность и селективность разделения смеси катионов металлов методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) для разработки в последующем гибридного сорбционно-каталитического метода определения металлов непосредственно на пластине ТСХ после разделения.

Модифицировали подвижную фазу (буфер pH 2.3 на основе смеси фосфорной и борной кислот по 0.04 М каждой) растворами ионогенных ПАВ: додецилсульфата натрия (ДДСNa) и цетилтриметиламмония бромида (ЦТМАБ) [1]; а также импрегнировали ПАВ на поверхность пластин Sorbfil опрыскиванием их водными и спиртовыми растворами ДДСNa и ЦТМАБ. Наиболее эффективное и селективное разделение меди (II) и кобальта (II), предполагаемых аналитов, в модельной смеси наблюдали в случае модифицирования подвижной фазы 5 и 10 мМ ДДСNa, а в случае импрегнирования – 15 мМ ЦТМАБ в воде.

Изучили влияние концентрации электролита NaCl в подвижной фазе, модифицированной ДДСNa, и органических азотсодержащих комплексобразующих соединений при добавлении их в подвижную фазу и в растворы для импрегнирования пластин на характеристики разделения модельной смеси катионов металлов. Для эффективного и селективного разделения аналитов выбрали смесь 5 мМ ДДСNa в буфере pH 2.3 и 5 % NaCl (1 : 1) в качестве подвижной фазы и гексаметилендиамин и триэтиламин в 15 мМ ЦТМАБ в воде для импрегнирования. Показали, что модифицирование подвижной фазы аминами нецелесообразно.

#### Список литературы

1. Mohammad A., Hamid Sirwal Y. and Hena S. // Chromatography. 2003. Т. 24. № 3. С. 135 – 145.
-

**Влияние природы пластификатора на селективность электродов на основе краун-эфиров, обратимых к катионам аминов различной степени замещенности**

***К.А. Андрончик, В.А. Назаров***

*Научный руководитель – д.х.н., проф. В.В. Егоров*

*Белорусский государственный университет*

*220030, Минск, ул. Ленинградская, 14, kandronchuk@gmail.com*

Традиционным и наиболее эффективным способом повышения селективности к целевому иону является введение в мембрану соответствующего нейтрального переносчика (НП), способного к специфическому взаимодействию с данным ионом. Краун-эфиры нередко используются в потенциометрии в качестве НП неорганических катионов [1] и катионов первичных аминов [2]. Известно, что определенное влияние на селективность электродов на основе НП, обратимых к катионам аминов, может оказывать природа пластификатора [3]. Однако этот вопрос изучен недостаточно.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния природы пластификатора – *o*-нитрофенилоктилового эфира (НФОЭ) и дибутилфталата (ДБФ) на селективность электродов на основе дибензо-18-краун-6 (Д-18-К-6) и дибензо-24-краун-8 (Д-24-К-8) к катионам алифатических, а также некоторых физиологически активных аминов различной степени замещенности. В качестве ионообменника использовали тетракис(4-хлорфенил)борат калия.

Нами было установлено, что при замене ДБФ на НФОЭ в мембранах ИСЭ, содержащих Д-18-К-6, улучшение селективности к катионам первичных аминов относительно катионов вторичных аминов составляет в среднем 0,5 порядка, а относительно катионов третичных аминов – 0,3 порядка. Это связано с тем, что ДБФ является более основным пластификатором по сравнению с НФОЭ и способен более эффективно сольватировать катионы вторичных и третичных аминов, не образующих комплексов с Д-18-К-6, по механизму образования водородной связи. В то же время селективность ИСЭ с мембранами, содержащими Д-18-К-6, к катионам первичных аминов относительно четвертичных аммониевых катионов практически не зависит от природы пластификатора: различия в значениях коэффициентов селективности не превышают погрешности эксперимента, что объясняется неспособностью четвертичных аммониевых катионов к специфической сольватации основными пластификаторами.

Было установлено, что при введении Д-24-К-8 в состав мембраны, пластифицированной НФОЭ, также наблюдается определенное улуч-

шение селективности к катионам первичных аминов по сравнению с «чисто ионообменными» мембранами. Данное улучшение составляет в среднем 1,4 порядка относительно катионов вторичных аминов и 3,3 порядка относительно третичных и четвертичных алкиламмониевых катионов. Для мембран, пластифицированных ДБФ, при введении в ее состав Д-24-К-8 улучшение селективности к катионам первичных аминов несколько меньше и в среднем составляет 0,7 порядка относительно катионов вторичных аминов и 1,3 порядка относительно катионов третичных аминов и четвертичных аммониевых солей. Однако наиболее интересным является факт существенного улучшения селективности к катионам вторичных аминов по отношению к катионам третичных аминов и четвертичных аммониевых солей. Улучшение селективности в среднем составляет 1,9 порядка для мембран, содержащих НФОЭ, и 0,6 порядка – ДБФ. Таким образом, Д-24-К-8 можно рассматривать как ионофор на катионы вторичных аминов.

Влияние природы пластификатора на селективность электродов на основе Д-24-К-8 такое же, как для электродов на основе Д-18-К-6: при замене ДБФ на НФОЭ селективность к катионам первичных и вторичных аминов относительно катионов третичных аминов улучшается в среднем на 0,7 порядка, а относительно четвертичных аммониевых катионов существенно не изменяется. Селективность к катионам первичных аминов относительно катионов вторичных аминов во всех изученных случаях не зависит от природы пластификатора, что можно объяснить участием в комплексообразовании с Д-24-К-8 катионов обоих типов.

Влияние НП, а также природы пластификатора на селективность проявляется и в случае ИСЭ, обратимых к катионам физиологически активных аминов – баклофена, триметоприма, дибазола, кленбутерола. Однако в данном случае процессы комплексообразования существенно зависят не только от степени замещенности, но и от стерической доступности солеобразующей аминогруппы, а влияние природы пластификатора в значительной мере обусловлено сольватацией неонных полярных групп физиологически активных аминов.

### Список литературы

1. Umezawa Y., Buhlmann P., Umezawa K., Tohda K., Amemiya S. // *Pure and Applied Chemistry*. 2000. 72. 10. 1851-2082.
2. Maeda T., Ikeda M., Shibahara M., Haruta T., Satake I. // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1981. 98. 1. 94-98.
3. Egorov V.V., Bolotin A.A. // *Talanta*. 2006. 70. 5. 1107-1116.

## Вариации химического состава и типа микрокристаллизации слюны пациентов с ишемической болезнью сердца

*В.И. Бердников*

*Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.В. Бельская  
Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского  
644077 г. Омск, проспект Мира, 55а*

Ишемическая болезнь сердца (ИБС) представляет собой обусловленное расстройством коронарного кровообращения поражение миокарда, возникающее в результате нарушения равновесия между коронарным кровотоком и метаболическими потребностями сердечной мышцы. ИБС — очень распространённое заболевание, одна из основных причин смертности, а также временной и стойкой утраты трудоспособности населения в развитых странах мира. В связи с этим проблема ИБС занимает одно из ведущих мест среди важнейших медицинских проблем XXI века. Одной из причин ИБС является стенокардия напряжения, которая характеризуется преходящими приступами загрудинной боли, вызываемой физической или эмоциональной нагрузкой либо другими факторами, ведущими к повышению метаболических потребностей миокарда. К другой причине можно отнести фибрилляцию предсердий – разновидность наджелудочковой тахикардии с хаотической электрической активностью предсердий с частотой им-

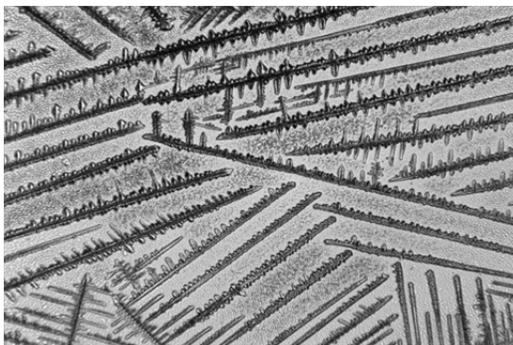


Рис. 1. МКС при фибрилляции предсердий

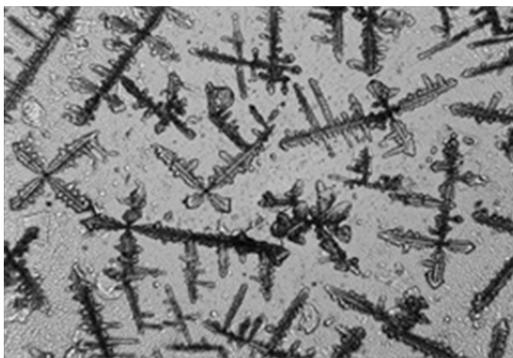


Рис. 2. МКС при стенокардии напряжения

пульсов 350-700 в минуту, что исключает возможность их координированного сокращения. В обоих случаях для диагностики применяют ЭКГ и Эхо КГ. В качестве лабораторных исследований при ИБС назначается биохимический анализ крови, который не позволяет делать выводы о причинах возникновения ИБС.

Целью данной работы было изучение возможности дифференциальной диагностики фибрилляции предсердий и стенокардии на основе химического состава и микрокристаллизации слюны пациентов. В качестве контрольной группы использована слюна практически здоровых лиц (20 человек, возраст 18-21). Из основной группы (47 человек, возраст 32-81 г.) было выделено две подгруппы: со стенокардией (18 человек) и с фибрилляцией предсердий (7 человек). Во всех образцах слюны определяли рН, концентрацию ионов кальция, калия, фосфора, натрия, хлоридов, магния и содержание белка. Микрокристаллизацию слюны (МКС) изучали методом открытой капли. Показано (табл. 1), что при ИБС в слюне повышено содержание фосфора, натрия, магния, хлоридов и белка (для группы пациентов со стенокардией напряжения). Отличия данных показателей с контрольной группой статистически достоверно ( $p = 0,95$ ). Концентрация калия, и хлоридов у пациентов с фибрилляцией предсердий повышена относительно нормы. Наиболее выражены отличия между исследуемыми группами по содержанию фосфора, натрия и белка, что можно использовать для разделения групп.

**Таблица 1.** Химический состав слюны ( $p = 0,95$ )

Показатель	Стенокардия	Фибрилляция предсердий	Контрольная группа
рН	6,76±0,34	6,79±0,60	7,03±0,09
Кальций, ммоль/л	1,47±0,33	1,28±0,57	1,23±0,10
Фосфор, ммоль/л	5,71±1,11 <sup>*(**)</sup>	3,42±0,81 <sup>**</sup>	3,85±0,54
Калий, ммоль/л	45,4±14,7	70,7±25,3 <sup>*</sup>	36,7±5,2
Натрий, ммоль/л	52,3±13,9 <sup>*(**)</sup>	31,4±8,4 <sup>**</sup>	31,6±5,1
Хлориды, ммоль/л	35,83±6,25 <sup>*</sup>	28,41±6,86 <sup>*</sup>	19,94±1,82
Магний, ммоль/л	0,367±0,054 <sup>*</sup>	0,220±0,088	0,258±0,026
Белок, г/л	6,10±0,84 <sup>*(**)</sup>	2,44±0,95 <sup>*(**)</sup>	4,29±0,60

\* - отличия с контрольной группой,

\*\* - различия между группами ( $p = 0,95$ )

Дополнительным диагностическим исследованием может быть изучение типа МКС. Отмечено, что кристаллы пациентов с фибрилляцией длинные, занимающие всю площадь капли, с небольшим количеством ветвлений, что возможно связано с небольшим содержанием белка (рис. 1). В группе больных со стенокардией наблюдалась кри-

сталлизация с преобладанием отдельных мелких кристаллов в центре капли (рис. 2).

Таким образом, показана целесообразность включения в схему обследования пациентов с ИБС анализ слюны на содержание фосфора, натрия и белка, а также определение типа МКС ротовой жидкости с целью уточнения диагноза.

### **Исследование оптических свойств лактобактерий**

***Е.В. Булычева, А.А. Кустова, О.А. Воронова***

*Научный руководитель — д.х.н. Е.И. Корткова*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, kosma13@yandex.ru*

Лактобациллы — микроаэрофильные, грамположительные бактерии, не образующие спор и не продуцирующие каталазу. Одним из наиболее известных их биологических свойств является выраженная способность к продукции молочной кислоты. Лактобациллы входят в группу молочнокислых микроорганизмов, включающую представителей 11 родов: *Lactobacillus*, *Lactococcus*, *Leuconostoc*, *Camobacterium*, *Enterococcus*, *Streptococcus*, *Pediococcus*, *Tetragenococcus*, *Vagococcus*, *Oenococcus*, *Weissella*. Они обладают высокой биологической и функциональной активностью, что определяет их практическое использование в качестве пробиотиков и в производстве пищевых продуктов [1].

Впервые термин «пробиотик» был предложен в 1965 г. D.M. Lilly и R.H. Stilwell, которые подразумевали под пробиотиками вещества, продуцируемые одними микроорганизмами для стимуляции роста других. Потом стали говорить о пробиотиках как о содержащей живые микроорганизмы пищевой добавке, которая благотворно влияет на организм животных, способствуя восстановлению баланса кишечной микрофлоры. Однако, наиболее точным, по-видимому, является следующее определение: пробиотики – это живые микроорганизмы, которые при назначении в адекватных количествах оказывают благотворное влияние на здоровье макроорганизма путем изменения свойств нормальной микрофлоры». Термин «пробиотики» в настоящее время применяют преимущественно для обозначения фармакологических препаратов или биологически активных добавок, содержащих штаммы одного или нескольких представителей нормальной микрофлоры человека или микробные метаболиты, благотворно влияющие на организм человека [2].

В настоящее время существует большое количество работ, посвященных исследованию влияния лактобактерий на организм человека и животных, однако, изучению свойств самих лактобактерий уделено недостаточно внимания. В связи с этим, актуальным является вопрос об изучении свойств лактобактерий, в частности оптических, с целью установления химического состава бактериальной клетки и изучения жизнедеятельности данных микроорганизмов.

В данной работе был выбран метод спектрального анализа [3].

Исследования выполнялись на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама», производства фирмы «Люмэкс». г. Санкт-Петербург. Данный прибор позволяет производить различные исследования в широком диапазоне длин волн.

Результаты исследования представлены в виде спектров поглощения света опытными образцами (рисунок 1).

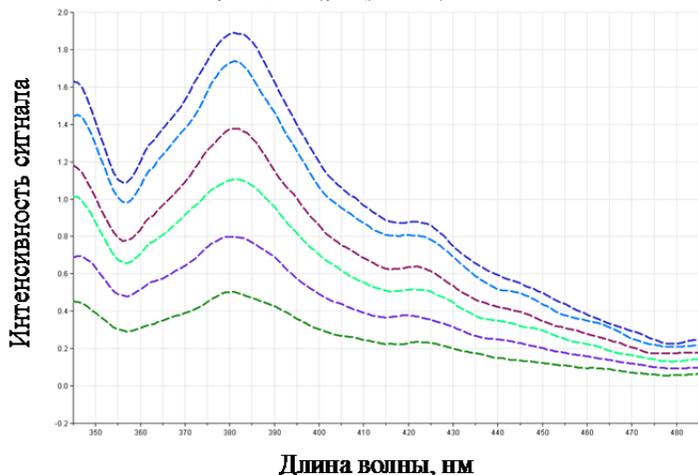


Рисунок 1. Спектр поглощения опытных образцов с добавками разного количества лактобактерий

Из рисунка видно, что с увеличением содержания лактобактерий в опытных образцах от 0,1 мл (нижняя кривая) до 0,6 мл (верхняя кривая) интенсивность сигнала увеличивается. Это позволяет использовать данный сигнал в дальнейшей работе для исследования влияния различных параметров на интенсивность сигнала.

### Список литературы

1. Глушанова Н.А. // Бюллетень сибирской медицины. 2003. 4. с. 50-51.
2. Андреева И.В.//Клин.микробиол.антимикроб.химioter. 2006. т. 8. № 2. с. 152.

3. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений. Горно-Алтайск: РИО ГАГУ, 2009, 95 с.

**Изучение кинетики процесса озонирования воды с медным катализатором**

**П.В. Быкова, К.А. Белова, М.И. Федотова, А.В. Шабалина**

*Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А.В. Шабалина  
Томский государственный университет  
г.Томск, пр. Ленина, 36, shabalinaav@gmail.com*

Как хорошо известно, озон является сильным и экологически безопасным окислителем, привлекающим все большее внимание ученых, работающих в области очистки воды [1, 2]. Он нетоксичен и способен окислять в воде широкий спектр различных веществ. Однако, при озонировании вод, содержащих органические соединения (сточные воды различных производств, природные воды), часто наблюдается неполное разложение соединения, в частности, ароматические вещества озонируются с образованием карбоновых кислот, альдегидов и др. Продукты же озонирования далее могут быть устойчивы к воздействию озона. Для повышения эффективности и экономичности процесса озонирования используют гетерогенные и гомогенные катализаторы [3]. Несмотря на обилие исследований в данной области, общий механизм данного процесса все еще не был предложен [2, 4]. Различные авторы указывают, что механизм озонирования зависит от температуры, pH раствора, природы загрязнителей и состава поверхности катализатора. Знание механизма разложения органических соединений при их озонировании в присутствии катализатора, позволит создавать системы с максимальной эффективностью и управлять процессом, для достижения наилучшего экономического эффекта.

Как известно, значение pH раствора сильно влияет на распад озона в воде: при щелочных значениях pH скорость его разложения увеличивается, при низких pH она уменьшается. Ранее, в процессе разработки высокоэффективного медного катализатора [5], нашим коллективом было показано, что pH обрабатываемого жидкости меняется во время озонирования. Была изучена кинетика изменения pH модельных растворов вод при озонировании, параллельно изучалась кинетика разложения модельного органического соединения (щавелевая кислота – продукт водного озонирования фенолов) и кинетика изменения pH. В качестве источника озона использовался озонатор «Поликор-В», pH обрабатываемых растворов измеряли на pH-метре pH-150 МИ, концентрация растворенного озона определялась с помощью озонметра

«Медозон-254/5ж», а содержание щавелевой кислоты определялось фотометрически. Начальная концентрация модельного загрязнителя 0,005 М, масса катализатора 0,5 г.

В таблице 1 приведены данные об изменении концентрации щавелевой кислоты, растворенного озона (при непрерывной подаче озон-содержащего газа) и pH раствора в процессе озонирования.

**Таблица 1.**

Время, мин.	C(ЩК), М	C(O <sub>3</sub> ), М	pH
0	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0	2,8
5	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$	2,2
20	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	1,7
40	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	1,4
60	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	1,1

Из данных, приведенных в таблице, видна высокая степень удаления щавелевой кислоты при озонировании (до 60% от исходной концентрации), а также закисление раствора модельного соединения, несмотря на снижение концентрации кислоты. Однако, вопреки ожиданиям, концентрация озона не возрастает плавно. Озон более стабилен в кислой среде. При постоянном поступлении данного газа в систему и снижении концентрации органического соединения, реагирующего с ним, его концентрация должна была возрастать. Однако наблюдается иная картина. После 40 минут озонирования детектируется максимальная концентрация растворенного озона ( $3 \cdot 10^{-4}$  М), далее идет ее снижение. При проведении экспериментов с растворами модельного соединения различной концентрации также наблюдается прохождение данного параметра через максимум. Возможно, в процессе озонирования воды в присутствии катализатора происходит смена механизма или режима протекания процесса.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», Соглашение № 14.В37.21.1196 от 14.09.2012.

### Список литературы

1. Wu J., Wu Ch., Ma H., Chang Ch. // *Chemosphere*. 2004. V. 54. 998 p.
2. Kasprzyk-Hordern B., Ziolk M., Nawrocki J. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003. V. 46. P. 639-669.
3. Wu Qin, Xin Li, Jingyao Qi // *Langmuir*. 2009. V. 25 (14). P. 8001-8011.
4. Zhao L., Zhizhong S., Jun M. // *Environ. Sci. Technol.* 2009. V. 43. P. 2047-2053.
5. Изаак Т.И., Мокроусов Г.М., Шабалина А.В. Способ очистки воды от органических загрязнителей озоном в присутствии катализатора // Патент № 2394777 РФ. Оpubл. 20.07.2010 г.

## **Вольтамперометрическое определение гепарина в комплексе с красителем метиленовым голубым**

***Д.А. Вишенкова, Е.В. Дорожко***

*Научный руководитель – д.х.н., профессор, Е.И. Короткова*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, vishenkova\_darya@mail.ru*

Гепарин – природный биополимер, мономерное звено которого построено из сульфированных остатков L-идуроновой или глюкуроновой кислот и D-глюкозамина [1]. На сегодняшний день он является одним из самых востребованных в клинике препаратов, в первую очередь, благодаря наличию у него мощных антикоагулянтных свойств.

В настоящее время определение гепарина в различных биологических объектах осуществляется с помощью многих методов, а именно: спектральных, электрохимических, хроматографических, биохимических [2].

Наличие в структуре полимерной цепи гепарина достаточно большого количества кислородсодержащих донорных группировок (сульфатные и карбоксильные группы, гликозидные атомы кислорода, гидроксильные группы), а также сульфамидных групп определяет широкие координационные возможности этого соединения [3]. Именно комплексобразующая способность, реализующаяся путем электростатического взаимодействия анионных группировок полисахарида с катионными группами природных и синтетических соединений, легла в основу данной работы по исследованию электрохимических свойств гепарина, с целью его дальнейшего определения в лекарственных препаратах. В качестве соединения способного образовать комплекс с гепарином, использовался краситель катионной природы метиленовый голубой.

Источником гепарина для исследования служил фармакологический раствор высокомолекулярного гепарина натрия в форме тетра-натриевой соли ( $\text{Na}_4\text{Hep}$ ), для внутреннего и подкожного введения, производства ФГУП «Московский эндокринный завод» - каждый миллилитр такого раствора содержит 5000 ЕД (1 ЕД = 0,0077 мг гепарина) или 38,5 мг соли.

Электрохимические исследования проводились на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (ООО «Томьаналит», Томск). Раствор красителя метиленового голубого готовили растворением его навески 0,3198 г в 100 мл бидистиллированной воды. Измерения проводились в трехэлектродной ячейке, индикаторным электродом выступал стеклографитовый электрод, в качестве электрода сравнения использовался

хлорид серебряный, вспомогательным электродом служил платиновый электрод. Фосфатный буфер  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $\text{pH} = 6,86$ ) применялся как фоновый электролит.

При исследовании электрохимических свойств гепарина на стеклографитовом электроде в анодной области потенциалов от  $-1$  до  $2$  В со скоростью развертки  $40$  мВ/с сигнал не был обнаружен. Однако при тех же условиях эксперимента был получен сигнал от красителя метиленового голубого при потенциале  $0,03$  В. Введение добавки гепарина приводило к уменьшению интенсивности сигнала от красителя, это можно объяснить тем, что положительно заряженный в растворе метиленовый голубой и отрицательно заряженный гепарин, взаимодействуя друг с другом электростатически, образуют комплекс, в результате чего концентрация свободного метиленового голубого, несущего роль «биозонда», в растворе уменьшается.

Полученные в ходе исследования данные могут быть использованы для разработки косвенного метода определения гепарина в лекарственных препаратах.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2007-2013 годы (ГК № 14.В37.21.1183).

#### Список литературы

1. Бекровский А.Л., Сергеева Е.В., Суворов А.В., Козлов А.А. Методическое руководство. Методы определения активности гепарина. М.: «РЕНАМ», 2011. С. 5.
2. Евдакимов Ю.М., Скуридин С.Г., Саянов В.И. Способ определения физиологических концентраций гепарина в анализируемых жидких пробах. Патент № 2440575.
3. Семёнов А.Н. Дисс. Физико-химические закономерности образования металлосложных комплексов ионов некоторых s-, d- и f- элементов с гепарином. канд. хим. наук. Тверь: Тверской государственный университет, 2010. С. 16.

#### Сорбционное извлечение платины (IV) и ряда неблагородных металлов при совместном присутствии функционализированным полисилоксаном

***А.Я. Голуб, Р.В. Габдулгаирова***

*Научный руководитель — к. х. н., профессор Л.К. Неудачина  
ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»  
620000, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 48А  
Институт естественных наук, [Aleksy.Golub@usu.ru](mailto:Aleksey.Golub@usu.ru)*

Методологические трудности концентрирования и разделения микроэлементов, особенно металлов платиновой группы, низкие степени

извлечения платиноидов из руд, а также сложный состав природных объектов — всё это предопределяет необходимость поиска новых эффективных сорбционных материалов, способных селективно извлекать платину из многокомпонентных растворов. Прививка групп тиомочевинны к поверхности носителя позволяет предположить высокую селективность таких сорбционных материалов в отношении концентрирования платины. Вместе с тем, серосодержащие тиокарбамидные группы могут эффективно взаимодействовать и с другими «мягкими» кислотами. Ранее [1] изучено сорбционное извлечение платины и ряда благородных металлов из индивидуальных модельных растворов новым гибридным сорбентом, впервые синтезированным по «золь-гель»-технологии в Институте органического синтеза УрО РАН — полисилоксаном, модифицированным тиокарбамидными группами (ПСХМТ).

В настоящей работе исследованы селективные свойства ПСХМТ и возможность отделения платины от сопутствующих металлов, а также разделения последних. Цинк извлекается при pH 4 на 28 % (рис. 1<sup>а</sup>), а также на 8–10 % — при pH 7–8. Степень извлечения ионов других металлов невысока и не превышает 20 %. Тем не менее, можно выделить условные максимумы сорбируемости: кобальт (II) на 9 % извлекается при pH 4, медь (II) — на 12 % при pH 6, никель (II) — на 14 % при pH 7, свинец (II) — на 18 % при pH 8, кадмий (II) в незначительных количествах извлекается при pH 3 и в интервале pH 5–7. Введение в исходный сорбционный раствор ионов платины (IV) (рис. 1<sup>б</sup>) практически нивелирует извлечение сопутствующих элементов. Сам благородный металл сорбируется при pH 3 на 43 % и при pH 7 — на 51 %. Рост сорбируемости металлов при pH > 8 закономерен и объясняется гидролизом с возможным соосаждением гидроксидов и последующей адсорбцией ионов металлов на осаждённых формах.

В данной работе сорбция металлов изучалась из аммиачно-ацетатных буферных растворов. Ранее полученные результаты (рис. 2) описывают иные закономерности извлечения металлов из индивидуальных растворов в присутствии универсальной буферной смеси (CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaOH). Также отличается и их сорбция из многокомпонентных систем: из растворов, содержащих эквимольные количества благородных металлов и Pt (IV) в наибольшей степени извлекается платина (IV) (89,26 %), а в её отсутствие — медь (II) (63,6 %), сорбция других металлов не превышает 11–12 %. Таким образом, химический состав сорбционной среды (формы нахождения ионов металлов в растворе) оказывает решающее влияние на возможность количественного извлечения и селективность сорбции металлов.

В условиях эксперимента данной работы ПСХМТ оказался относительно эффективен для отделения платины от сопутствующих элементов, а в отсутствие платиноида — для отделения цинка от других благородных металлов.

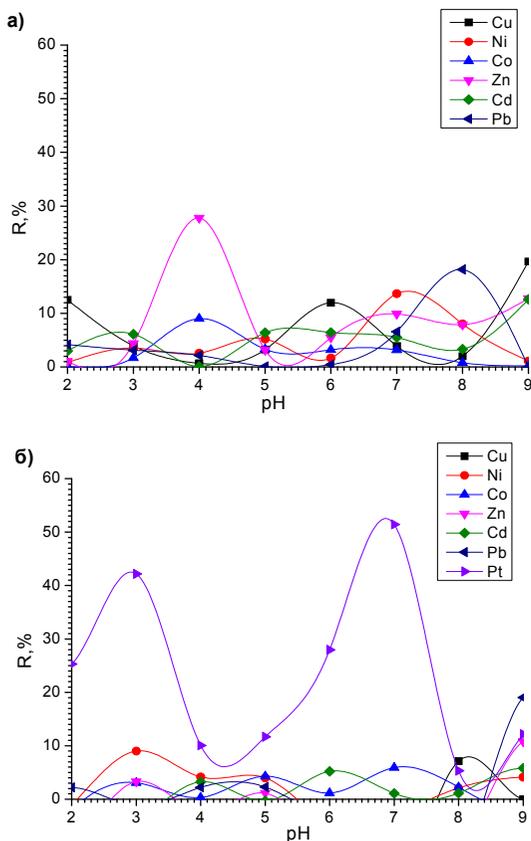


Рис. 1. Кислотно-основные зависимости сорбции ионов металлов в отсутствие (а) и в присутствии (б) платины (IV).  $C_{Me} = 10^{-4} M$ ;  $g_{сорб} = 0,0200$  г;  $0,100 < d_{зерна} < 0,075$  мм;  $\tau = 2$  ч.

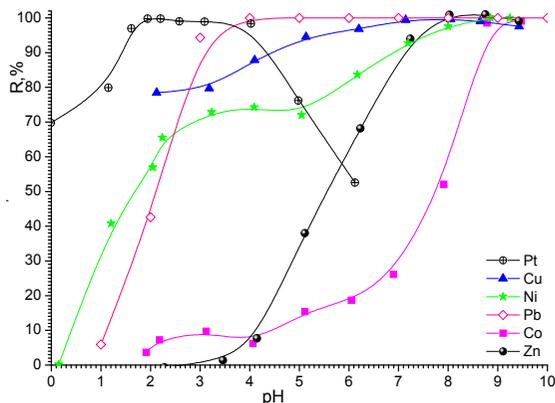


Рис. 2. Кислотно-основные зависимости сорбции ионов металлов на ПСХМТ [1]

### Список литературы

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

### Анализ вольтамперных кривых электроокисления бинарных электролитических осадков железо-мышьяк

*Т.В. Данилова*

*Научный руководитель — д.х.н., проф. Н.А. Колпакова*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, danilovatv@tpu.ru*

Согласно литературным данным при электровосстановлении ионов As (V) и As (III) на углеродсодержащих электродах в рабочей области потенциалов этих электродов анодный пик мышьяка не обнаружен. Причина этого явления до сих пор не выяснена. Известно, что введение ионов посторонних металлов при электролизе часто приводит к изменению поляризационных характеристик как электровосстановления, так и электроокисления осадков этих металлов. Показано, что при электроконцентрировании мышьяка из растворов, содержащих ионы As (V) и As (III), в присутствии ионов Fe (III) и Fe (II) при pH < 3 на углеродсодержащих электродах при потенциалах отрицательнее -1,8 происходит электровыделение как железа, так и As (0). На анодных вольтамперных кривых наблюдаются пики, зависящие как от концен-

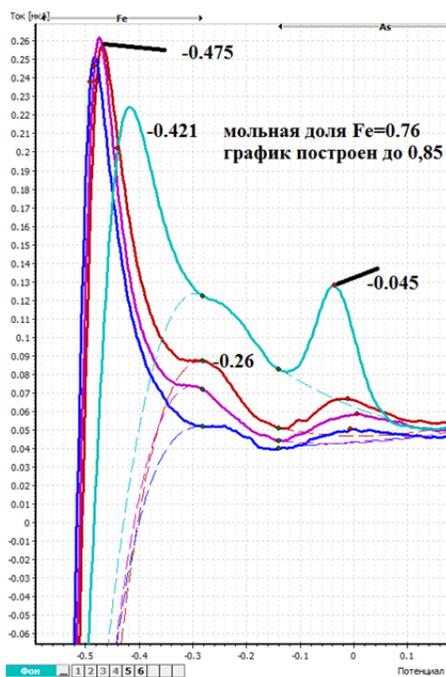


Рис 1. Анодные вольтамперные кривые электроокисления осадка железо-мышьяк с поверхности графитового электрода

железа, так и от содержания мышьяка в электролитическом осадке. Нами высказано предположение, что дополнительные анодные пики (кроме пика железа при  $E = -0,48 \text{ В}$ ), обусловлены селективным электроокислением железа из интерметаллического соединения с мышьяком. На этот факт указывает то, что в условиях постоянства количества железа и переменного количества мышьяка в электролитическом осадке, суммарное количество электричества, расходуемое на окисление железа из осадка с мышьяком, остается постоянным. Изменяется лишь соотношение величин парциальных вкладов пиков в общее количество электричества, затрачиваемое на электроокисление железа. Потенциалы дополнительных анодных пиков, наблюдаемых при потенциалах  $-0,42$ ,  $-0,38$ ,  $-0,26$  и  $-0,05 \text{ В}$ , не изменяются при изменении содержания металлов в электролитическом осадке, что указывает на постоянство фазовой структуры, из которой происходит селек-

трации ионов мышьяка, так и от концентрации ионов железа, природа которых неизвестна.

Целью данной работы было анализ вольтамперных кривых электроокисления электролитических осадков мышьяк – железо методом инверсионной вольтамперометрии и установление природы максимумов на вольтамперных кривых.

На рис. 1 приведены анодные вольтамперные кривые электроокисления осадка железо-мышьяк с поверхности графитового электрода.

Как видно из рис. 1, на вольтамперных кривых электроокисления осадка железо-мышьяк наблюдаются несколько анодных пиков, токи которых зависят как от содержания

тивное электроокисление железа из сплава с мышьяком. Такой фазовой структурой могут быть различные по составу ИМС железа с мышьяком.

Как видно из рис. 1, потенциал анодного пика железа, наблюдаемого при потенциале -0,48 В смещается в анодную область при увеличении содержания мышьяка в электролитическом осадке, что указывает на присутствие фазовой структуры переменного состава. Такой фазовой структурой может быть твердый раствор железо-мышьяк.

Нами разработана методика определения состава ИМС или мольной доли компонента в твердом растворе, из которого происходит селективное электроокисление железа.

Изменение потенциала пика железа может быть рассчитана по зависимостям:

$$\Delta E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^0 - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(As)}}^{\text{см}} = \frac{RT}{z_{\text{Fe}}F} \ln X_{\text{Fe}} - \frac{(1 - X_{\text{Fe}})^2}{z_{\text{Fe}}F} \varepsilon_{\text{см}}$$

теплоты смешения при сплавообразовании равносильны образованию ковалентной связи между металлами, поскольку это твердый раствор, в котором частицы одного металла перешли в кристаллическую решетку другого.

Для расчета энергии смешения были использованы энергии разрыва связи металл – металл:  $\varepsilon_{\text{Fe-Fe}} = 154,81$  кДж/моль;  $\varepsilon_{\text{As-As}} = 384,46$  кДж /моль; и электроотрицательности металлов:  $\chi_{\text{As}} = 2.18$ ;  $\chi_{\text{Fe}} = 1.83$ . Рассчитанная по этим данным теплота смешения компонентов железа и мышьяка равна 393,992 кДж/моль. Потенциал анодного пика железа с поверхности графитового электрода определен экспериментально и равен -0,48 В.

В табл. 1 приведены результаты расчета потенциалов анодных пиков селективного электроокисления железа из твердых растворов и ИМС с мышьяком и потенциалы экспериментально наблюдаемых анодных пиков селективного электроокисления железа из различных фазовых структур с мышьяком.

**Таблица 1.** Результаты расчета потенциалов анодных пиков селективного электроокисления железа из твердых растворов и ИМС с мышьяком и потенциалы экспериментально наблюдаемых анодных пиков.

Потенциал анодного пика железа	Твердый раствор	Состав ИМС			
	Fe-As $X_{\text{Fe}}=0,93$	$X_{\text{Fe}}=0,67$	As <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> $X_{\text{Fe}}=0,6$	AsFe $X_{\text{Fe}}=0,5$	As <sub>2</sub> Fe $X_{\text{Fe}}=0,33$
$\Delta E_{\text{Fe}}$	-0,00496	-0,10	-0,146	-0,228	-0,407
$E_{\text{наFe(As)}}^{\text{см}}$ расч, В	-0,475	-0,380	-0,333	-0,252	-0,0726
$E_{\text{эксп}}$ , В	-0,475	-0,378	-0,349	-0,264	-0,045

По рассчитанным потенциалам смещения можно сделать о том, какому твердому раствору или ИМС соответствует пик селективного окисляется железа.

Проведенные исследования позволили установить, что на стадии предварительного электролиза на поверхности электрода образуются как твердый раствор, так и несколько ИМС железо-мышьяк. Мышьяк окисляется при потенциале 0,2 В и отвечает процессу перехода As (0) → As (III).

---

### **Косвенное определение холестерина в присутствии треххлористого железа методом вольтамперометрии**

***К.В. Дёрина, Е.В. Дорожко, К.А. Мичурина***

*Научный руководитель – д.х.н., профессор, Е.И. Короткова  
Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, cleoyl@gmail.com*

Холестерин является одним из важнейших стероидов в организме человека. Он входит в состав клеточных мембран, а также является прекурсором желчных кислот, ряда провитаминов и стероидных гормонов. Однако, повышенный уровень холестерина в крови человека – признак ряда сердечно-сосудистых заболеваний [1].

Существуют различные аналитические методы, позволяющие обнаруживать холестерин в различных биологических объектах, а также измерять его содержание. Наиболее широкое применение в практике нашли ферментативные, спектрофотометрические и хроматографические методы. Каждая группа методов имеет свои достоинства и недостатки. Основным недостатком ферментативных методов является проблема хранения и дороговизна реактивов, спектрофотометрических и хроматографических методов – необходимость длительной пробоподготовки. Указанных недостатков лишены электрохимические методы, позволяющие проводить измерения высокой точности с минимальной пробоподготовкой.

Ранее исследователями [2] разработана флуориметрическая методика определения холестерина в сыворотке крови человека и спинно-мозговой жидкости с применением  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

В настоящей работе проведена попытка применения взаимодействия холестерина с  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при электрохимическом определении содержания холестерина в модельной среде.

Применялась трехэлектродная электрохимическая ячейка. В качестве индикаторного использовался стеклоуглеродный электрод (СУЭ), в качестве электрода сравнения – хлоридсеребряный электрод. В каче-

стве фонового раствора электролита применялся раствор  $\text{NaClO}_4$  в этиловом спирте с концентрацией  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ . Полученные результаты представлены на рисунках 1 и 2.

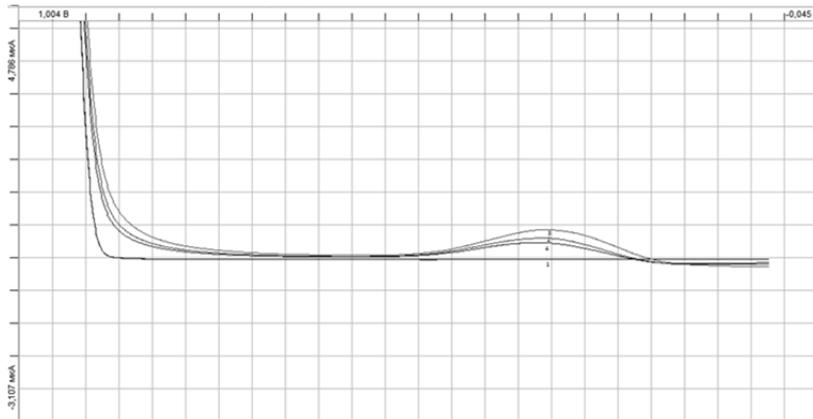


Рисунок 1. Вольтамперограмма окисления-восстановления  $\text{FeCl}_3$  на СУЭ в  $0,1 \text{ М}$  растворе  $\text{NaClO}_4$  в этиловом спирте в отсутствие вещества (1), и в присутствии  $5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$   $\text{FeCl}_3$  (2) и  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$  (3) холестерина и  $3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$  (4)

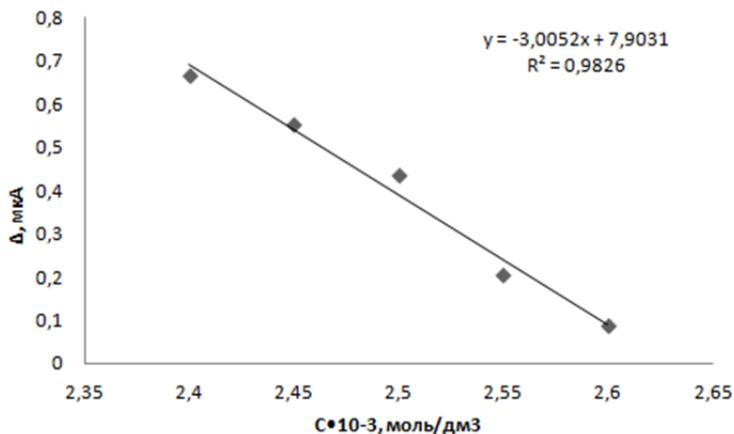


Рисунок 2. Зависимость разности сигналов от содержания холестерина в электрохимической ячейке

В ходе исследования был получен сигнал  $\text{FeCl}_3$  при величине потенциала, равной  $0,26 \text{ В}$ . При внесении в ячейку холестерина в эквивалентных количествах наблюдалось соответствующее изменение полу-

ченного сигнала. В качестве дальнейшего направления развития работы предполагается применение методики для определения содержания холестерина не только в модельных средах, но и в биологических объектах.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № 14.В37.21.1183).

### Список литературы

1. Hirany S., Li D., Jialal I. A More Valid Measurement of Low Density Lipoprotein Cholesterol in Diabetic Patients // American Journal of Medicine, Vol. 102, No. 1, 1997, p. 48-50.
2. Solow E.B., Freeman L.W. A Fluorometric Ferric Chloride Method for Determining Cholesterol in Cerebrospinal Fluid and Serum // Clinical Chemistry 1970; Vol. 16, No. 6, p. 472- 476.

### Эффективность концентрирования ионов $\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Co}^{2+}$ из водно-солевых растворов на карбоксильном катионите КБ-125П в динамических условиях

***В.В. Жаркова, К.А. Бектемирова***

*Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.А. Бобкова  
Томский государственный университет  
petrovavalentina2012@mail.ru*

Кобальт и медь являются нормируемыми компонентами природных и сточных вод. Для оценки их содержания в водах на уровне ПДК широко используется ионообменное концентрирование.

Необходимую чувствительность, экспрессность и простоту анализа обеспечивают индикаторные трубки, заполненные карбоксильным катионитом. Оценку содержания ионов, основанную на окрашивании слоя сорбента при поглощении  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в динамических условиях, позволяет провести макросетчатый карбоксильный катионит КБ-2Э-10 [1], синтезированный Кемеровским ООО ТОКЕМ. Одной из последних разработок предприятия является карбоксильный катионит гелевой структуры КБ-125П на основе полиметилакрилата и дивинилбензола. Избирательность сорбции ионов при анализе вод может существенно зависеть от ионной силы раствора.

Цель данной работы - оценка сорбционного концентрирования ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  катионитом КБ-125П из водно-солевых растворов с различной ионной силой в динамических условиях.

Эксперимент проводили методом построения выходных кривых ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в колонках диаметром 0,7 см с высотой слоя катио-

нита КБ-125П  $3,1 \div 4,6$  см при скорости пропускания раствора 1 мл/мин. Начальная концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в растворах ( $C_0$ ) -  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л, pH 4,5. Ионную силу (0,1 – 1,0) раствора создавали добавками  $\text{NaNO}_3$ . Содержание  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  ( $C$ ) в растворах определяли комплексонометрически.

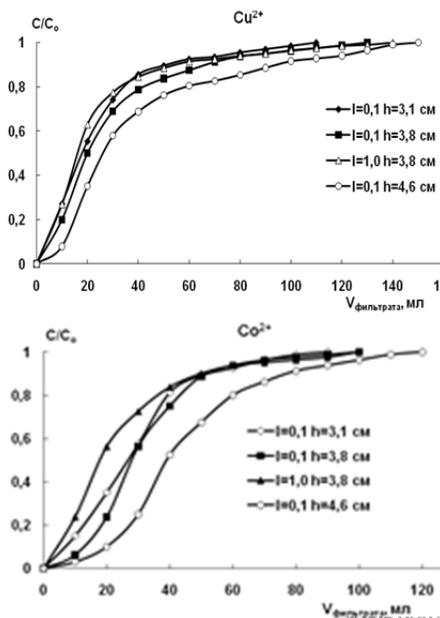


Рис. 1. Выходные кривые сорбции меди (II) и кобальта (II) на Na-форме катионита КБ-125П

Выходные кривые сорбции меди (II) и кобальта (II) на Na-форме катионита КБ-125П в разных условиях представлены на рис. 1.

Оценка ширины хроматографического фронта ( $\Delta V_{0,15-0,85}$ ) показывает, что стационарный фронт ионов формируется на высоте слоя ионита 3,1 см. Выходные кривые  $\text{Cu}^{2+}$  по сравнению с  $\text{Co}^{2+}$  имеют более острые начальные участки, что позволяет говорить о более высокой избирательности поглощения меди (II). Конечные участки кривых размыты, но степень размытия выше в случае  $\text{Cu}^{2+}$ . Это связано с кинетическим фактором и свидетельствует о высо-

ком вкладе внутренней диффузии в лимитирование процесса сорбции меди (II). Скорость достижения равновесия сорбции  $\text{Co}^{2+}$  выше, чем  $\text{Cu}^{2+}$ , однако степень использования слоя ионита  $\eta = \text{РОЕ}/\text{ПДОЕ}$  для  $\text{Co}^{2+}$  на 15-20 % меньше, чем  $\text{Cu}^{2+}$ . Это можно объяснить более низкой избирательностью поглощения  $\text{Co}^{2+}$ . Снижение  $\eta$  с ростом длины слоя, вероятно, связано с дополнительным действием гидродинамических факторов, поэтому для концентрирования следует использовать колонки небольшой высоты.

Установлено, что при замене Na-формы КБ-125П на водородную степень извлечения  $\text{Cu}^{2+}$  в колонках одинаковой высоты уменьшается

незначительно (~ на 2 %). Это позволяет концентрировать  $\text{Cu}^{2+}$  на Н-форме катионита и тем самым упростить его регенерацию.

Согласно рис. 1 и данным [1] макросетчатый катионит КБ-2Э-10 обладает более высоким сродством к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  по сравнению с новым ионитом КБ-125П. Однако в отличие от КБ-2Э-10, сорбция  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  на КБ-125П увеличивается с ростом ионной силы раствора, и более существенно в случае  $\text{Co}^{2+}$ . Вероятно, с повышением концентрации ионов фона количество свободной воды в растворе уменьшается, снижается плотность гидратных оболочек ионов. В результате уменьшаются энергетические затраты на их разрушение при сорбции. Уменьшение доступности функциональных групп макросетчатого катионита КБ-2Э-10 для сорбции в первую очередь связано с их экранированием ионами фонового электролита.

Таким образом, катионит КБ-125П может быть использован в качестве активного наполнителя индикаторных трубок для определения  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Co}^{2+}$  на уровне ПДК. Особый интерес катионит представляет для анализа растворов с повышенным содержанием. Преимущество нового катионита проявляется так же в возможности концентрирования ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на его водородной форме.

#### Список литературы

1. Бобкова Л.А., Козик В.В., Односторонцева Т.В., Петрова В.В. // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. Вып. 7. С. 1084-1089.

### Влияние используемого метода и условий определения на величину определяемых потенциометрических коэффициентов селективности

*Е.А. Здрачек*

*Научный руководитель – д.х.н., профессор, В.В. Егоров  
Белорусский государственный университет, химический факультет  
220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 14, elena.zdrachek@gmail.com*

ИЮПАК рекомендует шесть методов для определения коэффициентов селективности ионселективного электрода (ИСЭ), основанных на измерении величин потенциала ИСЭ в смешанных растворах или в отдельных растворах основного и постороннего ионов: метод фиксированного влияния постороннего иона (МФВП), метод фиксированного влияния основного иона (МФВО), метод двух растворов (МДР), метод согласованных потенциалов (МСП), метод отдельных растворов в двух вариантах (МОР) [1]. При строгом соблюдении рекомендаций ИЮПАК (что не всегда удается реализовать на практике) коэффици-

енты селективности для пары однозарядных ионов должны быть постоянными и не зависеть ни от условий, ни от метода определения. Нами было исследовано влияние метода определения и конкретных условий измерения (соотношение концентраций основного и постороннего ионов, время измерения) на экспериментально получаемые коэффициенты селективности тетрабутиламмоний-селективного электрода (33,0 % поливинилхлорид, 0,5 % тетракис(4-хлорфенил)борат калия, 66,5 % трис(2-этилгексил)фосфат) по отношению к иону натрия.

Истинное значение логарифма коэффициента селективности было предварительно определено модифицированным методом отдельных растворов [2] и составило  $-4,51$ . Было установлено, что МОР характеризуется очень сильной зависимостью определяемых коэффициентов селективности от времени измерения. Это связано с тем, что в случае МОР величина потенциала ИСЭ в большей степени, чем для других методов, определяется приращением концентрации основного иона в приэлектродном слое раствора, вызванного протеканием ионообменного процесса на границе мембрана - исследуемый раствор. В то же время концентрация основного иона в приэлектродном слое зависит от соотношения толщин диффузионных слоев мембраны и раствора, являющегося в условиях реальных измерений функцией времени, что и обуславливает, зависимость определяемых коэффициентов селективности от времени измерения. Коэффициенты селективности, определяемые МФВО, завышены по отношению к значениям, полученным другими методами, что связано с уменьшением концентрации основного иона в приэлектродном слое раствора в результате процесса ионного обмена на границе мембрана-исследуемый раствор, вследствие чего влияние постороннего иона на потенциал ИСЭ проявляется сильнее. МСП дает значения коэффициентов селективности, зависящие как от уровня концентрации основного иона в растворе, так и от выбранной величины изменения потенциала ИСЭ. Кроме того, чтобы изменить потенциал ИСЭ на фоне высокой концентрации основного иона необходимо многократно увеличить концентрацию постороннего иона в растворе, что приводит к увеличению ионной силы раствора, снижению активности основного иона в растворе и, как следствие, заниженным значениям коэффициентов селективности. Наиболее близкие к истинной величине и не зависящие от времени измерения значения коэффициента селективности были получены МФВП.

**Таблица 1.** Значения коэффициентов селективности, определенные различными методами ИЮПАК

Метод	Условия определения	$\lg K_{Bu_4N^+, Na^+}^{Pot}$	
		t = 2,0 мин	t = 20,0 мин
МОР(1)	$E_{Bu_4N^+} = E_{Na^+}, c_{Na^+} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ M}$	-3,85	-4,04
	$E_{Bu_4N^+} = E_{Na^+}, c_{Na^+} = 1,00 \text{ M}$	-4,30	-4,44
МОР(2)	$c_{Bu_4N^+} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ M}, c_{Na^+} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ M}$	-3,91	-4,11
	$c_{Bu_4N^+} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ M}, c_{Na^+} = 1,00 \text{ M}$	-4,31	-4,45
МФВП	$c_{Na^+} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ M}$	-4,32	
	$c_{Na^+} = 1,00 \text{ M}$	-4,66	
МФВО	$c_{Bu_4N^+} = 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	-3,74	-3,71
	$c_{Bu_4N^+} = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	-4,03	-3,94
МДР	$c_{Bu_4N^+} = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ M}, c_{Na^+} = 1,00 \text{ M}$	-4,22	-4,31
МСП	$c_{Bu_4N^+}^0 = 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ M}, \Delta E = 15,0 \text{ мВ}$	-3,51	-3,69
	$c_{Bu_4N^+}^0 = 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ M}, \Delta E = 25,0 \text{ мВ}$	-3,73	-3,80
	$c_{Bu_4N^+}^0 = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ M}, \Delta E = 15,0 \text{ мВ}$	-4,95	-4,99
	$c_{Bu_4N^+}^0 = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ M}, \Delta E = 25,0 \text{ мВ}$	-4,98	-5,00

### Список литературы

1. Umezawa Y., Bühlmann P., Umezawa K., Tohda K., Amemiya S. // Pure&Appl.Chem. 2000. Vol. 72. No 10. P. 1851 – 1856.
2. Bakker E. // Anal. Chem. 1997. Vol. 69. P. 1061 – 1069.

### Исследование поведения платины в процессе электроокисления осадка индий-платина

*И.Л. Клименченко*

*Научный руководитель — д.х.н., профессор, Н.А. Колпакова*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, kli-ivan@yandex.ru*

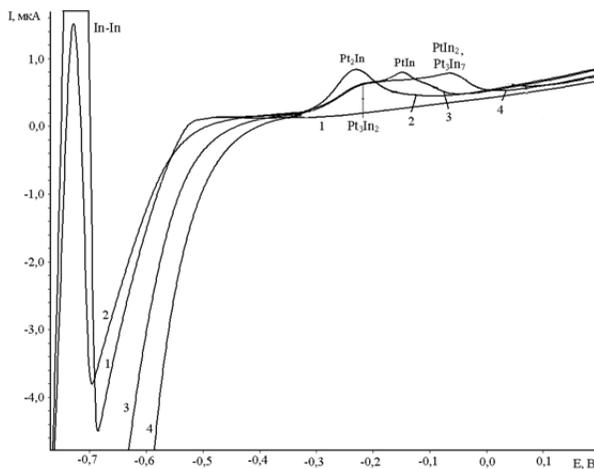
Хлоридные комплексы Pt (II) или Pt (IV) легко восстанавливаются до металла, но практически не окисляются в рабочей области потенциалов графитового электрода. Для определения платины методом ИВ

проводят ее электроосаждение совместно с более неблагородным металлом: медью, свинцом, ртутью и др. В этих условиях платина на поверхности электрода образует одно или несколько интерметаллических соединений с электроотрицательным компонентом электролитического осадка.

Целью данной работы является изучение поведения платины в процессе электроокисления осадка индий-платина с поверхности графитового электрода методами инверсионной вольтамперометрии (ИВ) и нейтронно-активационного анализа и выяснение природы анодных пиков, наблюдаемых на вольтамперной кривой.

Определение платины (II и IV) в растворах с использованием метода инверсионной вольтамперометрии возможно только путем электроосаждения платины в сплав с электроотрицательным металлом на поверхность графитового электрода с последующим селективным электроокислением этого компонента из электролитического осадка. В качестве электроотрицательного металла был выбран индий. Электроосаждение осадка индия с платиной проводили при потенциале электролиза  $E = -1,2$  В, время электролиза  $\tau_3 = 100$  с. Вольтамперные кривые электроокисления осадка индия с платиной приведены на рис. 1.

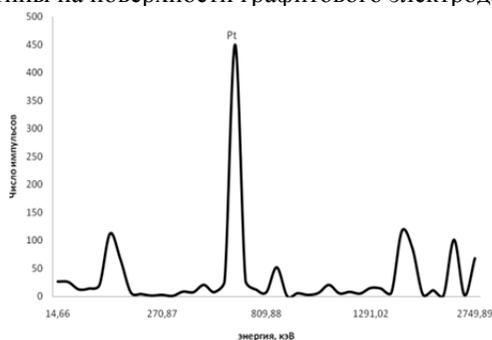
Характер вольтамперных кривых позволил нам высказать предположение, что при совместном электроосаждении индия и платины на электроде образуются интерметаллические соединения индия с плати-



**Рис. 1.** Вольтамперные кривые электроокисления бинарного электролитического осадка индий-платина. Условия опытов: фон 1 М HCl;  $\tau_3 = 100$  с,  $v = 160$  мВ/с,  $E_3 = -1.2$  В

ной и вольтамперные кривые являются пиками селективного электроокисления индия из различных ИМС с платиной. При этом платина не окисляется с поверхности электрода в рабочей области потенциалов.

Для проверки выдвинутых предположений был привлечён нейтронно-активационный метод. Для определения природы пиков, образующихся в результате процесса окисления осадка индий-платина с поверхности графитового электрода, нейтронно-активационным методом было исследовано три различные комбинации исследуемых образцов 1) электроокисление индия с поверхности графитового электрода; 2) электроокисление бинарного сплава индий-платина; 3) осадок платины на поверхности графитового электрода.



**Рис. 2.** Гамма-спектр проб с рабочей поверхности графитового электрода после электроокисления индия

Анализируемые пробы с рабочей части графитового электрода были упакованы в полиэтиленовые пакеты. Облучение образцов проводилось на научно-исследовательском реакторе ИРТ-Т НИ ТПУ. Облучали в вертикальном экспериментальном канале при плотности потока тепловых нейтронов  $2,2 \cdot 10^{13}$  (нейтр/см<sup>2</sup>с). Время облучения 10 секунд. Период полураспада индия 54,2 минуты, период полураспада платины 30,29 минуты. После чего проводились спектрометрические измерения. Измерения проводились на спектрометре с цифровым многоканальным анализатором PSA-1000 фирмы CAMBERA, спектры обрабатывались с использованием программного обеспечения Senie 2000. На рис. 2 приведен гамма-спектр проб с рабочей поверхности графитового электрода после электроокисления индия. Из этого рисунка видно, что, действительно, после электроокисления индия из электролитического осадка с платиной, на поверхности графитового электрода остается платина.

Таким образом, наблюдаемые на вольтамперной кривой анодные пики обусловлены селективным электроокислением индия из ИМС с платиной. Платина с поверхности графитового электрода не окисляется.

### **Изменение антиоксидантной активности гуминовых и фульвокислот в процессе хранения**

***Т.А. Короткова, А.А. Аврамчик, С.Г. Маслов***

*Научный руководитель — кандидат технических наук С.Г. Маслов  
Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, korotkova@tpu.ru*

Электрохимическое восстановление кислорода – одна из важнейших реакций теоретической и прикладной электрохимии. С электрохимией кислорода связано решение многих проблем, таких как создание активных форм кислорода с повышенной окислительной способностью, и использование кислорода в электрохимическом синтезе новых органических и биологических веществ, и изучения ряда ферментативных и радикальных процессов в присутствии кислорода. Кислород – основной элемент радикально-цепных процессов окисления. Использование процесса электровосстановления кислорода в определении активности гуминовых и фульвокислот (вытяжек из торфов) по степени изменения тока кислорода – перспективное направление в прикладной химии кислорода.

В качестве образцов были использованы два вида торфов с различной степенью разложения; гуминовые и фульвокислоты выделенные из ряда торфов Васюганского месторождения.

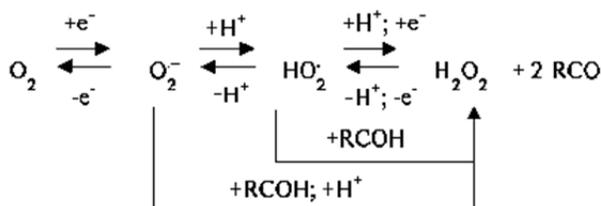
Целью данного исследования является анализ изменения антиоксидантной активности гуминовых и фульвокислот в процессе хранения.

Для это использовали методику катодной вольтамперометрии, в частности процесс электровосстановления кислорода (ЭВ  $O_2$ ). В его основе лежит модельная реакция ЭВ  $O_2$ , протекающая на электроде по механизму, аналогичному восстановлению кислорода в тканях и клетках организма и является основным окислительным процессом в объектах живого и неживого происхождения.

Электровосстановление кислорода протекает по одноэлектронному механизму:  $O_2 + e^- \leftrightarrow O_2^-$  образуя супероксид ион  $O_2^-$ , обладающий повышенной окислительной способностью. Обратимость и механизм данного процесса зависит от целого ряда факторов. Электровосстановление кислорода проходит в области потенциалов  $E = -0,5 -1,0$  В. В данной работе рассматривается определение активности гуминовых и

фульвокислот (вытяжек из торфов) по степени их влияния на ток электровосстановления кислорода.

Определение зависимости степени изменения тока электровосстановления кислорода от концентрации антиоксидантов проводилось методом катодной постоянноточковой вольтамперометрии на рабочем ртутно-пленочном электроде в электрохимической ячейке в фоновом электролите фосфатного буфера (рН = 6.86). По результатам исследований все указанные вещества уменьшали ток электровосстановления кислорода, сдвигая а потенциал в область положительных значений, что позволяет предположить наличие механизма ЕС (Е- электродная стадия, С – химическая стадия процесса) с последующей химической реакцией взаимодействия кислоты с активными радикалами по схеме:



Для сравнения образцов друг с другом в данной работе предложен критерий антиоксидантной активности, К:

$$K = \frac{C \text{O}_2}{(1 + \frac{I_i}{I_0})}$$

где  $C \text{O}_2$  – концентрация кислорода в исходном растворе без вещества, мкмоль/л;  $I_i$  – текущее значение предельного тока ЭВ  $\text{O}_2$ , мкА;  $I_0$  - значение предельного тока ЭВ  $\text{O}_2$  в отсутствии вещества в растворе, мкА.

**Таблица 1.** Показатели антиоксидантной активности гуминовых и фульвокислот

Объект исследования	К ср	Sr max
ГК-1	4,961	3,5
ГК-2	4,267	2,35
ГК-3	3,805	1,85
ФК-1	3,677	2,78
ФК-2	3,437	1,48
ФК-3	1,926	1,75

В результате эксперимента было выявлено увеличение антиоксидантной активности гуминовых и фульвокислот в процессе хранения, что позволяет сделать вывод о возможности использования гуминовых и фульвокислот при длительном хранении с целью увеличения каче-

ственных характеристик, позволяющих оценить их полезные свойства и сроки хранения.

### **Определение суммарной активности антиоксидантов в сыворотке крови пациентов с заболеваниями неврологического характера**

***А.А. Кустова, Е.В. Булычева, О.А. Воронова***

*Научный руководитель – к.х.н., профессор, Е.И. Короткова*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, a.a.yakimenko@sibmail.com*

Жители современных городов все чаще сталкиваются с неврологическими заболеваниями, развитие которых провоцирует образ жизни: физическое и умственное переутомление, нарушение режима, стрессы, экология, неправильное питание, гиподинамия. Неврологические заболевания представляют собой патологические изменения, происходящие в нервной системе, носящие хронический характер. Данные заболевания могут иметь врожденную, наследственную природу, могут являться последствиями травмы, осложнениями при инфекционных заболеваниях. Некоторые неврологические заболевания влияют на кору головного мозга, вызывают расстройства речи, восприятия и памяти [1]. Перечень неврологических заболеваний довольно широк. Существуют различные схемы лечения, выпускаются новые фармацевтические препараты. Зачастую сложно определить какое из лекарственных средств или их сочетаний являются наиболее эффективными в лечении пациента. В качестве универсального показателя улучшения состояния пациента можно использовать активность антиоксидантов сыворотки крови. Она характеризуется коэффициентом суммарной антиоксидантной активности.

В данной работе определялись коэффициенты суммарной антиоксидантной активности сыворотки крови пациентов, страдающих неврологическими заболеваниями, до и после лечения. Группа пациентов состояла из мужчин и женщин в возрасте старше 45 лет. Исследования проводились на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (ООО «Томьаналит», Томск). Измерения проводились в трехэлектродной ячейке, индикаторным электродом выступал стеклоуглеродный электрод, в качестве электрода сравнения использовался хлорид серебряный, вспомогательным электродом служил также хлорид серебряный электрод. В качестве фонового раствора был взят фосфатный буфер с рН 6,86. Измерения и расчеты проводились согласно методике, описанной в [2].

Результаты проведенных исследований представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Изменение коэффициента суммарной антиоксидантной активности сыворотки крови пациентов с неврологическими заболеваниями (К) до и после лечения

№	Диагноз	Лечение	К *106	
			До	После
1	болезнь Паркинсона	ПК-мерц, мексидол	0,3556	0,4826
2	хроническая ишемия мозга 1 ст., гипертоническая болезнь 2 ст., атеросклероз	трансфер классик, кардио	0,2286	1,0414
3	хроническая ишемия мозга 2 ст., последствие инсульта в правой гемисфере, левосторонний гемипарез	мексидол, галидор, рибоксин	0,2286	1,3462
4	спинocereбеллярная атаксия	церетон, вит В6, мидокалм	0,0508	0,1778
5	хроническая ишемия мозга 2 ст., последствие ишемического инсульта	Актовегин, бета-серк	0,3810	1,2192

Согласно экспериментальным данным, после курса лечения показатель активности антиоксидантов в сыворотке крови пациентов возрастает, что свидетельствует об эффективности проведенной терапии. Однако мы видим, что коэффициент возрастает неоднозначно, индивидуально для каждого случая, что может стать объектом дальнейших исследований.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № 14.740.11.1369).

### Список литературы

1. Лорак Л.А. Секреты неврологии. М.: БИНОМ, 2008. 584 с.;
2. Плотииков Е.В. Дисс. Определение суммарной активности антиоксидантов в сыворотке крови человека в норме и при патологии методом вольтамперометрии канд. хим. наук. Томск: НИ ТПУ, 2012. 147 с.

## **Изучение деструкции нефти и нефтепродуктов углеводородокисляющими микроорганизмами**

***К.А. Леонов, А.П. Асташкина***

*Научный руководитель — д.х.н., профессор А.А. Бакибаев  
Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, leonov\_k90@mail.ru*

Проблема очистки почв и водных экосистем, загрязненных нефтью, продуктами ее переработки и отдельными ее компонентами до сих пор остается не решенной. Однако, несмотря на предпринимаемые усилия по предупреждению разливов нефти на поверхность воды и почвы в процессе добычи или транспортировки аварийные разливы нефти, к сожалению, пока неизбежны, а ликвидация нефтяных загрязнений является исключительно трудоемкой и весьма дорогой задачей [1].

Поскольку на современном уровне развития нефтяной промышленности не представляется возможным полностью исключить её негативное воздействие на окружающую среду, возникает необходимость разработки методов и технологий восстановления почв, загрязнённых нефтяными углеводородами. Экологически перспективными являются микробиологические способы очистки от нефтезагрязнений, основанные на стимулировании роста и активности природных микроорганизмов (биостимуляция) или внесении в почву селекционированных микроорганизмов-деструкторов (биоаугментация) [2].

Для ускорения процесса деградации нефти в почве к естественной ассоциации микроорганизмов часто добавляют чистые культуры микроорганизмов-деструкторов углеводородов нефти, выделенные из вероятных ареалов их распространения — загрязненных нефтепродуктами почв различных климатических зон. Наиболее активные штаммы микроорганизмов-деструкторов нефти в дальнейшем служат основой для создания бактериального препарата [3].

В данной работе использовался биопрепарат «МД» произведенный ООО «Экойл» (г. Томск). Комплексные биопрепараты «МД» основаны на способности микроорганизмов-деструкторов использовать в качестве источника питания нефть и нефтепродукты. Комплексный биопрепарат «МД» (сухая форма) – это концентрат клеток микроорганизмов-деструкторов нефти и нефтепродуктов, нанесенный на органоминеральный носитель, в состав которого входят микроэлементы и стимуляторы роста микроорганизмов, «МД» (жидкая форма) – маточная культура с плотностью микроорганизмов не менее  $10^8$  КОЕ.

Вследствие небольшого содержания смолисто-асфальтеновых веществ и не высокой вязкости в качестве объекта исследования был

выбран Нефрас 80-120 °С; ТУ 38-401-67-108-92 (ЗАО «Рязанская нефтеперерабатывающая компания») – прозрачная маслянистая жидкость являющаяся продуктом перегонки нефти и предназначенная для промывки деталей и снятия консервирующих покрытий, применяемая в качестве растворителя в лако-красочной промышленности.

Ежедневно в течение 48 суток производился отбор проб из реакционной массы на химический и микробиологический анализы. Качественный анализ на содержание углеводов проводился методом газовой хроматографии на приборе «Хроматэк-Кристалл 5000» (г. Йошкар-Ола). Условия хроматографирования: капиллярная колонка, длина 100 м, внутренний диаметр 0,25 мкм,  $t = 290$  °С; пламенно-ионизационный детектор; объем вводимой пробы – 0,2 мкл. Для подсчета численности и отображения динамики роста микроорганизмов производились последовательное разведение и высев на плотную среду по методу Коха.

В результате проделанной работы изучена скорость биотрансформации отдельных компонентов нефтепродукта, показано изменение содержания фракций в смеси в зависимости от времени деструкции, определены показатели роста численности микроорганизмов, исследован состав метаболитов с помощью ВЭЖХ/МС.

Полученные в ходе эксперимента данные могут быть использованы для создания новых сообществ микроорганизмов и при подборе штаммов для конкретных климатических и физико-химических факторов загрязнения.

### Литература

1. Жолдасбекова Б.С. // Вестник КазНТУ. 2012. № 2. С. 1-2.
  2. Плешакова Е.В. Автореферат Эколого-функциональные аспекты микробной ремедиации нефтезагрязненных почв, доктор биол. наук. Саратов: Саратовский госуниверситет им. Н.Г. Чернышевского, 2010. 47 с.
  3. Иларионов С.А. Экологические аспекты восстановления нефтезагрязненных почв. Екатеринбург, 2004. 194 с.
-

## **Исследование влияния рН раствора на состояние кремнекислоты с применением методов мембранного и ионообменного разделения**

***М.Г. Камбалина<sup>1</sup>, И.С. Мазурова***

*Научные руководители — к.х.н. Л.Н. Скворцова, к.г.-м.н. Н.В. Гусева<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30;*

*Томский государственный университет,  
634050, Томск, пр. Ленина, 36*

Соединения кремния широко распространены в биосфере: в почвах – в виде кремнезема и силикатов, в тканях растений и животных организмов – в виде растворенных кремневых кислот, в подземных и поверхностных водах – в виде ортокремневой кислоты и продуктов ее диссоциации.

Состояние кремния в воде в значительной степени зависит от его концентрации и рН раствора. Согласно [1], при содержании кремния свыше 300 мг/л начинается полимеризация кремнекислоты, в щелочных растворах полимерные формы разрушаются с образованием мономерно-димерных молекулярных и анионных форм [2]. Состоянию кремнекислоты посвящено большое число работ, однако литературные данные достаточно противоречивы.

Учитывая, что формы существования кремнекислоты в растворе различаются по размеру и по зарядовому числу, для изучения её состояния целесообразно применение методов мембранного и ионообменного разделения.

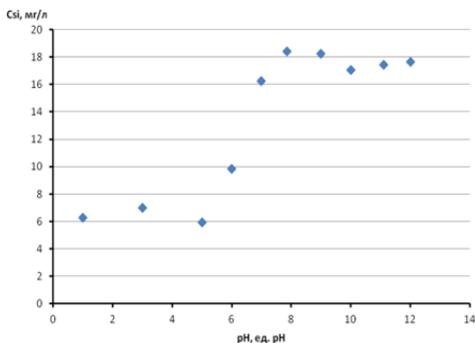
В этой связи цель настоящего исследования – оценка доли полимерных и мономерных (молекулярных и анионных) форм кремнекислоты в воде в зависимости от рН раствора.

Для разделения в работе использованы вакуумная фильтровальная установка (Millipore, Франция) с фильтрами различного диаметра пор – 0,45 и 0,05 мкм (Владипор, Россия) и ионообменная колонка (6 x 10) мм с анионообменником АВ-17-8, Cl-ф.

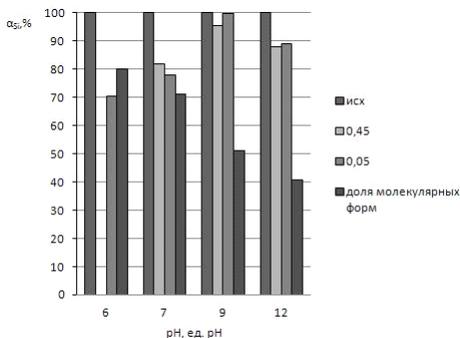
Исследования проводили на модельных растворах кремнекислоты с концентрацией кремния 18 мг/л, которые были получены из силиката натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ); рН варьировали в интервале 1–13 с помощью растворов NaOH и HCl по рН-метру. Содержание кремния в исследуемых растворах контролировали методом молекулярной спектрофотометрии (Spekol 21, Германия) в виде желтого кремнемолибденового комплекса [3].

*Методика эксперимента:* модельные растворы с определённым значением рН параллельно фильтровали через мембраны различной

пористости и через колонку с анионитом, задавая скорость – 1 мл/мин. Полученные фильтраты анализировали на содержание кремния. Результаты исследования представлены на рис. 1, 2.



**Рис. 1.** Влияние рН на концентрацию кремния в растворе



**Рис. 2.** Соотношение форм кремния после ионообменного и мембранного разделений

Из рис. 1 видно, что в области рН 1–5 концентрация кремния в растворе значительно ниже исходной, что связано с преобладанием полимерных форм (~65%), не детектируемых спектрофотометрически. В щелочной среде (рН ≥ 8) доля кремния после мембранного разделения (рис. 2) практически совпадает с исходной концентрацией (рис. 1), что указывает на присутствие только мономерных форм кремнекислоты. В нейтральной среде (рН 6–7) наблюдается уменьшение концентрации кремния в растворе после его фильтрации через мембрану с меньшим размером пор, что позволило оценить долю димерных форм кремнекислоты (~10%). Обнаружено (рис. 2), что с увеличением рН от 7 до 12 уменьшается содержание незаряженных молекулярных форм крем-

ния в фильтрате после ионообменного разделения, что позволило оценить изменение доли анионных форм кремнекислоты (от 20 до 60 %).

Таким образом, применение методов мембранного и ионообменного разделения может позволить оценить влияние различных факторов на состояние кремния в водных растворах.

### Литература

1. Страхов И.М. Геохимия кремнезем: – М.:«Наука», 1966. 30 с.
2. Рыженко Б.Н., Хитаров Н.И. К вопросу о форме кремнезема в водных растворах // Геохимия. – 1968. № 8. – С. 957-962.
3. РД 52.24.433-2005. МВИ концентрации кремния в водах фотометрическим методом в виде желтой формы КМК.

### Применение твердофазной экстракции для определения йодидов в моче методом потенциометрии

*Е.В. Васильева<sup>1</sup>, С.А. Безрукова<sup>1</sup>, И.О. Максимчук<sup>2</sup>, О.С. Жаркова<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Северский технологический институт — филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»,  
636036, г. Северск, пр. Коммунистический, 65, zvetoc@mail.ru*

<sup>2</sup>*Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, microlab@tpu.ru*

При анализе биологических объектов, в частности мочи, возникают проблемы, связанные с низким содержанием определяемого элемента в анализируемом образце и высоким содержанием органических примесей. Наличие примесей может приводить в ряде случаев к искажению аналитического сигнала либо к снижению точности и чувствительности определения [1].

С целью устранения мешающего влияния матрицы применяют следующие способы пробоподготовки [2]: разложение матрицы пробы различными минеральными кислотами (“мокрая” минерализация); применение химических реакций (озонирование, озоление с добавками); ультрафиолетовое облучение; твердофазную экстракцию с использованием твердых сорбентов.

Возможность применения твердых сорбентов для отделения компонентов матрицы пробы либо для концентрирования определяемого элемента позволяет повысить чувствительность определения и, как следствие, точность получаемых результатов без значительных потерь определяемого компонента [3].

В качестве сорбентов практически могут служить все мелкодисперсные твердые вещества, обладающие развитой поверхностью:

нанодисперсный оксид алюминия, ионообменные смолы, активные угли (АУ) различных марок, картриджи с модифицированными кремнеземами и др.

Нами изучена возможность отделения и концентрирования йодид-ионов на анионите АВ-17-8 в нитратной форме с последующим вымыванием 2М  $\text{KNO}_3$ . В результате исследований отмечено сильное завышение значений концентрации в анализируемой пробе. Очевидно, наряду с йодидами на ионите задерживаются отдельные компоненты мочи, при вымывании которых ИСЭ также дает отклик. Построена выходная кривая и показано, что степень концентрирования незначительна из-за размытой формы кривой (всего в 2-2,5 раза).

Нами исследован следующий ряд сорбентов: нанопорошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , активированные угли марок: СУМС-1 и ФАС (г. Новосибирск), и условия, при которых можно либо концентрировать йодид-ионы на сорбенте, либо отделять матрицу.

Эксперимент проводили по следующей схеме. Анализируемую пробу фиксированного объема вносили в химический стаканчик на 20-50 мл, добавляли реагенты для создания необходимого рН: раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рН = 1-2), сухую соль  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (рН = 7-8), раствор  $\text{NaOH}$  (рН = 10-11) и навеску сорбента массой 0,05–0,1 г. Сорбцию проводили в статических условиях при перемешивании на магнитной мешалке. По окончании опыта раствор центрифугировали 10 мин при скорости вращения 6000 об/мин. Для анализа отбирали надосадочную жидкость измеренного объема.

Исследования показали, что при рН = 1-2 йодид-ионы на 80 % сорбируются из водных растворов и мочи как на активированных углях, так и на нанодисперсном оксиде алюминия. Однако при применении нанодисперсного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  установлено, что градуировочный график  $E - \lg C$  зависит от рН раствора. Поэтому все измерения с ИСЭ проводили при рН 4-5, где искажения были наименьшие.

Также отмечено, что при более высоких значениях рН йодид-ионы переходят в раствор и, кроме того, с фильтра вымываются компоненты, мешающие потенциметрическому определению. Потенциметрическое определение в сильно щелочной среде (рН = 8-10) осложняется ввиду смещения потенциала ИСЭ в область отрицательных значений и отсутствием отклика при введении добавки стандартного раствора. Органическая матрица удаляется в значительной степени при рН = 5-8, при этом йодид-ионы остаются в растворе на 80 %.

### Список литературы

1. Уильямс Дж. Определение анионов. Справочник. М.: Химия, 1982. 624 с.
2. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 432 с.

3. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений. Учебное пособие для вузов. М.: Химия, 1995. 432 с.

**Действие поверхностно активных веществ на характеристики разделения рутина в модельной смеси флавоноидов методом тонкослойной хроматографии**

**Ю. В. Мельник**

*Научный руководитель – к.х.н., доцент, Ю.Ю. Петрова  
Сургутский государственный университет  
ул. Ленина, 1, [madeingermany@inbox.ru](mailto:madeingermany@inbox.ru)*

В данной работе изучено влияние ионогенных поверхностно активных веществ (ПАВ) в качестве модификаторов подвижных и неподвижных фаз в методе ион-парной и мицеллярной тонкослойной хроматографии (ТСХ) на характеристики разделения смеси флавоноидов. Разделение проводили на пластинках Sorbfil. В качестве модельных флавоноидов были выбраны: рутин (флавонол), формонетин (изофлавонол), лютеолин, апигенин и вогонин (флавоны), а в качестве подвижной фазы этилацетат – этанол – вода (5 : 4 : 1). Подвижную и неподвижную фазы модифицировали растворами ионогенных ПАВ: додецилсульфата натрия (ДДСNa) и цетилтриметиламмония бромид (ЦТМАБ).

В случае модифицирования подвижной фазы молекулярным раствором ДДСNa повышается удерживание рутина, лютеолина и апигенина, а с увеличением концентрации ПАВ в мицеллярных растворах удерживание всех компонентов смеси увеличивается независимо от природы ПАВ. В целом изменение подвижности в случае модификации подвижной фазы повышает эффективность и селективность разделения рутина. Наиболее селективное и эффективное разделение рутина наблюдали в мицеллярном варианте (15 мМ ЦТМАБ) и ион-парном (5 мМ ДДСNa).

Модифицирование неподвижной фазы проводили путем опрыскивания поверхности (импрегнирования) пластинок Sorbfil водными и спиртовыми растворами ДДСNa и ЦТМАБ. В случае импрегнирования анионного ПАВ с увеличением концентрации его в растворе подвижность компонентов смеси уменьшается за счет гидрофобизации поверхности силикагеля. Только при импрегнировании молекулярного раствора ДДСNa в воде наблюдали повышение подвижности формонетина, лютеолина, апигенина и вогонина. Значения  $R_s > 1$  получены для растворов ДДСNa: 15 мМ в воде, 3,0 мМ в этаноле и 4,1 мМ в *n*-пропаноле. Наибольшие значения фактора селективности для рутина

получены при импрегнировании пластин молекулярными растворами ДДСNa в этаноле и *n*-пропаноле. В случае импрегнирования катионного ПАВ в *n*-пропаноле подвижность увеличивается для формонетина, апигенина и вогонина. Проявленные зоны заметно размыты при импрегнировании 14 мМ ЦТМАБ в воде и *n*-пропаноле. Наиболее эффективное и селективное разделение наблюдали при импрегнировании водным 0,8 мМ ЦТМАБ.

## Оценка фазового состава электролитического осадка ртуть-родий

*А.А. Нестеров*

*Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Колпакова  
Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, nesterov\_aa2010@mail.ru*

При определении родия методом инверсионной вольтамперометрии установлено, что ионы Rh (III) легко восстанавливаются до металла, но не окисляются в области рабочих потенциалов графитового электрода. Для определения ионов Rh (III) проводят электроосаждение его совместно с менее благородным металлом [1].

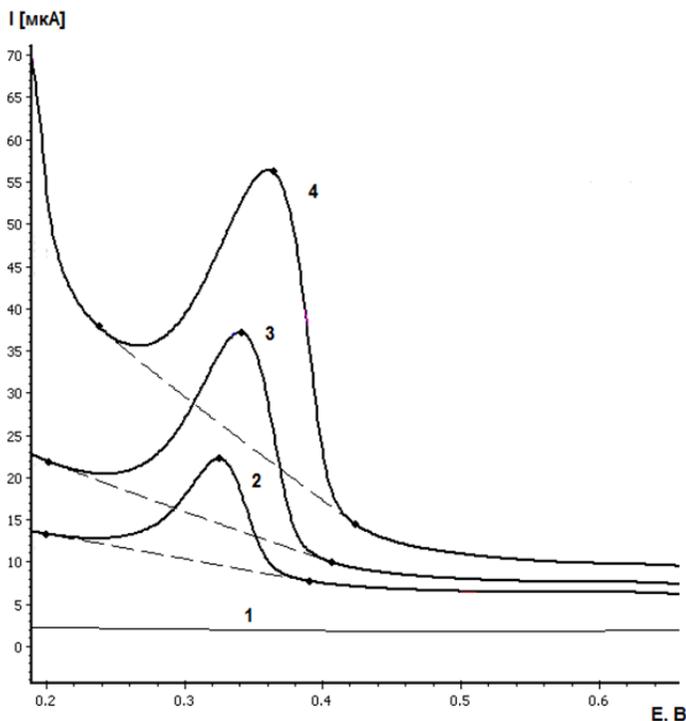
Целью данной работы было оценить фазовый состав электролитического осадка ртуть-родий методом инверсионной вольтамперометрии.

Все исследования в работе проводили с использованием вольтамперометрического анализаторов ТА-4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) с трехэлектродной ячейкой. Индикаторным электродом служил импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод (ГЭ); электродом сравнения и вспомогательным электродом – хлоридсеребряный (х.с.э.) электрод, заполненный насыщенным раствором KCl. В качестве фонового электролита использовался 1.0 М раствор HCl.

Электроосаждение бинарных электролитических осадков проводилось в течение 120 секунд из растворов, содержащих ионы ртути (II) и родия (III) при потенциале минус 0,2 В. Родий применялся в виде хлоридного комплекса  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ . Электроокисление осадков проводилось при линейном изменении потенциала ( $v = 80$  мВ/с). Электрохимическую очистку поверхности электрода проводили в течении минуты при потенциале плюс 1.0 В в фоновом электролите. Перемешивание раствора в процессе электролиза осуществлялось автоматически путем вибрации рабочего электрода, что предусмотрено используемыми анализаторами.

Анодный пик чистой ртути наблюдался в области потенциалов – 0,05 В. После совместного электроконцентрирования родия и ртути на

вольтамперной кривой электроокисления осадка наблюдается анодный пик при положительном потенциале (+0,325 В), ток которого зависит как от концентрации ионов родия (III), так и от концентрации ионов ртути (II) (рис. 1).



**Рис. 1.** Вольтамперные кривые электроокисления бинарного осадка ртуть-родий. 1. фон 1 МНСl; 2.  $C_{\text{Hg}^{2+}} = 500 \text{ мг/л}$ ,  $C_{\text{Rh}^{3+}} = 0.025 \text{ мг/л}$ ; 3.  $C_{\text{Rh}^{3+}} = 0.5 \text{ мг/л}$ ; 4.  $C_{\text{Rh}^{3+}} = 1 \text{ мг/л}$ .

Высказано предположение, что пик при потенциале +0,35 В соответствует процессу селективного электроокисления ртути из интерметаллического соединения (ИМС) с родием. В этом случае изменение потенциала пика ртути может быть рассчитано по формуле:

$$E_{\text{Hg}}^{\text{CM}} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 - \Delta E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}(\text{Rh})} = 0,05 - (-0,275) = 0,325 \text{ В}$$

Это уравнение позволяет оценить мольную долю родия в сплаве со ртутью и оценить состав ИМС по соотношению:

$$\Delta E_{\text{Hg}}^0 = E_{\text{Hg}}^0 - E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}(\text{Rh})}^{\text{см}} = \frac{RT}{z_{\text{Hg}} F} \ln X_{\text{Rh}} - \frac{(1 - X_{\text{Rh}})^2}{z_{\text{Hg}} F} \varepsilon_{\text{см}}$$

По смещению потенциала электроокисления ртути установлено, что состав ИМС ртути с родием соответствует структуре RhHg<sub>2</sub>.

### Список литературы

1. Колпакова Н.А., Пильщиков С.Ф., Шифрис Б.С., Шелудько С.И. Изучение процесса окисления осадка родий-ртуть с поверхности графитового электрода // Томский политехнический институт им. С.М. Кирова. – 1978. № 1811/78 деп. – 13 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования науки, тема: 1.75.2012

## Новые подходы к определению никеля методом вольтамперометрии

***В.И. Дерябина, Т.В. Акользина, Г. Нохойжэв***

*Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, microlab@tpu.ru*

Никель относят к числу микроэлементов, необходимых для нормального развития живых организмов. Известно, что он принимает участие в ферментативных реакциях, обмене жиров, обеспечении клеток кислородом, может угнетать действие адреналина и снижать артериальное давление; в сочетании с кобальтом, железом, медью участвует в процессах кроветворения. Как недостаточное, так и бесконтрольное поступление никеля в организм человека или животных приводит к тяжелым заболеваниям. Считают, что оптимальное потребление никеля составляет 100-300 мкг/сут.

Для определения никеля используют различные физико-химические методы, в том числе и метод вольтамперометрии (ВА). Однако, применение токсичной ртути и ее солей при формировании индикаторного электрода, накладывает определенные ограничения на использование ВА, связанные с утилизацией токсичных соединений. Один из путей решения данной проблемы – разработка электродов из нетоксичных материалов. Например, нанесение на поверхность металла или графита нетоксичных органических модификаторов.

Цель работы заключалась в исследовании вольтамперометрического поведения никеля на органо-модифицированных электродах (ОМЭ).

Измерения проводили на вольтамперометрическом анализаторе «СТА» («ИТМ», г. Томск), в 3-х электродной системе измерений: в качестве индикаторного электрода использовали AgЭ и покрытый пленкой висмута графитовый электроды (BiГЭ); вспомогательного и сравнения – хлоридсеребряные электроды при потенциале электролиза  $E_э = -0,7$  В в течение 30 с. Фоновым электролитом служила смесь 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора NH<sub>4</sub>Cl с добавкой 0,03 см<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> диметилглиоксима (ДМГ). Регистрацию катодных пиков осуществляли в дифференциально-импульсной режиме съемки вольтамперограмм при скорости развертки потенциала 30 мВ/с.

В качестве модификаторов использовали соли арилдиазоний тозилата с различными заместителями: -COOH, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, которые наносили на серебряный (AgЭ) и покрытый пленкой висмута графитовый электроды (BiГЭ). Разработаны методики модифицирования подложек и подобраны условия получения сигнала N<sub>i</sub><sup>2+</sup>.

Модифицирование поверхности электрода проводили путем погружения подложек (AgЭ и BiГЭ) в раствор соответствующей соли модификатора.

Показано, что для ВА - определения N<sub>i</sub><sup>2+</sup> на BiГЭ лучшим модификатором является арилдиазоний тозилат с -COOH группой в качестве заместителя. Аналитический сигнал N<sub>i</sub><sup>2+</sup> наблюдали при E<sub>п</sub> = -1,1 В в отсутствие растворенного в электролите кислорода.

Для ВА- определения N<sub>i</sub><sup>2+</sup> на модифицированном AgЭ максимальной чувствительностью обладает электрод, модифицированный тозилатом арилдиазония с -NH<sub>2</sub> группой в качестве заместителя. Аналитический сигнал N<sub>i</sub><sup>2+</sup> наблюдали при E<sub>п</sub> = -1,0 В, без удаления кислорода из раствора.

Полученные результаты предполагается использовать при разработках методик количественного химического анализа различных объектов для определения никеля методом вольтамперометрии.

## Каталитическая активность медьсодержащих сложных фосфатов и оксидов в реакциях превращения изобутанола

*С.Г. Оганян*

*Научный руководитель — к.х.н., доц. А.И. Пылинкина  
Российский университет дружбы народов,  
117198, Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3,  
sofyaogan@gmail.com, pylinina@list.ru*

Химия материалов с ионной проводимостью или так называемых твердых электролитов в настоящее время активно развивается. Особый интерес вызывают сложные Na-Zr-фосфаты (NASICON) с катионной проводимостью и сложные перовскитоподобные структуры (BIMEVOX) с анионной проводимостью благодаря возможности использования их в качестве кислородных проницаемых мембран, электродов в высокотемпературных химических источниках тока, включая топливные элементы. Структура двойного натрий-цирконий фосфата представляет собой каркас с большим числом пустот различного размера и геометрии (каналы проводимости), которые могут быть заполнены различными поливалентными катионами. В кристаллической структуре ванадата висмута  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-8}$  катионы  $\text{Bi}^{3+}$  находятся в структуре тетраэдра, а катионы  $\text{V}^{5+}$  составляют октаэдрическую структуру. По мере возрастания числа кислородных вакансий в структуре BIMEVOX, координационное число катиона ванадия падает с 4 до 5. Это можно использовать для контроля устойчивости кислотных центров на поверхности и, соответственно, селективности различных процессов. Именно поэтому NASICON и BIMEVOX рассматриваются как перспективные катализаторы кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций, в том числе дегидрирование и дегидратация спиртов.

Целью данной работы было сравнение каталитической активности полиморфных медьсодержащих NASICON фосфатов  $\text{Na}_{1-2x}\text{Cu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,15-0,35$ ) и BICUVOX перовскитов, имеющих состав  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-8}$  ( $x = 0,00-0,16$ ) в реакциях превращения изобутанола.

Фазовый состав и полиморфные переходы в кристаллической структуре полученных образцов были детально изучены методами ДТА, РФЭС и ИК-спектроскопии. Превращение спирта проводили в проточной каталитической установке при атмосферном давлении в диапазоне температур 200-400 °С с хроматографическим анализом продуктов (ПВД, газ-носитель – гелий).

Было обнаружено, что состав меди и модификация катализатора влияют на скорость и селективность превращений спирта (табл.).

**Таблица.** Характеристика каталитической активности при температуре 350 °С: W – общая конверсия изобутанола, %, S – селективность, %, E<sub>a</sub> – энергия активации образования продуктов, кДж/моль

Дегидратация					Дегидрирование		
x	W	S	E <sub>a</sub>	lnN <sub>0</sub>	S	E <sub>a</sub>	lnN <sub>0</sub>
$\text{Na}_{1-2x}\text{Cu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$							
0,15	35	100	89	2,1	<i>Реакция отсутствует</i>		
0,25	87	100	94	4,5	<i>Реакция отсутствует</i>		
0,35	63	87	78	0,3	13	160 (57)	0,93 (14,5)
$\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-6}$							
0,04	11	<i>Реакция отсутствует</i>			100	60	-11,4
0,06	9	<i>Реакция отсутствует</i>			100	58	-11,9
0,10	55	14	33	-16,9	86	18	-17,9
0,16	67	17	44	-17	83	8	-19,2

Из таблицы видно, что превращения спирта зависят от содержания меди в керамиках BICUVOX и NASICON, что свидетельствует о том, что медь входит в состав каталитически активных центров. При этом различна селективность процесса: для катализаторов типа NASICON основной является реакция дегидратации, а для катализаторов BICUVOX - дегидрирование. Медь является важной составляющей активных центров, но окружение, подвижность (положение в пространственной решетке) ионов меди Cu<sup>2+</sup> различно. Экспериментальная энергия активации дегидрирования и дегидратации спиртов для BICUVOX в 2-3 раза ниже, чем для NASICON. Различные значения E<sub>a</sub> показывают, что для катализаторов типа NASICON и BICUVOX реакции протекают на различных центрах. Это может быть связано с увеличением теплоты адсорбции спирта. Прочность связи спирта с поверхностью катализатора BICUVOX выше, чем с поверхностью NASICON, поэтому активные центры перовскита более сложные, и ионная пара Cu<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup> в большей степени, чем медь сама по себе, является центром реакции дегидрирования.

## Сорбция ионов $As^{5+}$ , $Cr^{6+}$ , $Ni^{2+}$ из водных растворов на поверхности оксигидроксида алюминия

***Е.С. Огородникова, Н.С. Медведева***

*Научные руководители – к.х.н., доцент Т.А. Юрмазова,  
преподаватель М.В. Планкина*

*Томский политехнический университет  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

*Томский промышленно-гуманитарный колледж  
Россия, 634049, г. Томск, ул. Мичурина, 4*

Сорбционный метод в очистке воды является хорошо управляемым процессом. Он позволяет удалять загрязнения чрезвычайно широкой природы практически до любой остаточной концентрации. При этом отсутствуют вторичные загрязнения. Отсюда перспективной является тенденция развития фильтрующе-сорбирующих устройств, предназначенных для локальной доочистки питьевой воды.

Среди различных типов сорбентов все большее внимание привлекают волокнистые ионообменные материалы. Они отличаются высокими сорбционными свойствами, что позволяет использовать такие сорбенты для избирательного извлечения ценных компонентов из сложных растворов, а также для очистки природных вод от токсичных металлов. Проведенный литературный обзор периодических изданий показал, что данное направление довольно новое и требует более детального изучения происходящих процессов [1, 2].

Настоящая работа посвящена количественному определению и интерпретации адсорбционных характеристик оксигидроксида алюминия.

Использованный в работе наноразмерный волокнистый оксигидроксид алюминия был получен в результате взаимодействия электро-взрывного нанопорошка алюминия с водой [3].

Сорбция  $As^{5+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Ni^{2+}$  проводилась в статическом режиме на оксигидроксида алюминия. Для получения изотерм сорбции навески сорбента оксигидроксида алюминия массой 0.050 г заливали 40 мл раствора с различной начальной концентрацией вышеперечисленных ионов. При достижении сорбционного равновесия раствор отделяли от сорбента фильтрованием, и определяли в нем равновесные концентрации. Концентрацию ионов определяли фотоколориметрически:  $As^{5+}$  с молибдатом аммония,  $Cr^{6+}$  с дифенилкарбазидом,  $Ni^{2+}$  с диметилглиоксимом по соответствующим методикам [5]. Для определения активных центров поверхности была исследована адсорбция  $H^+$  и  $OH^-$  на оксигидроксида алюминия, для этого готовили растворы  $HCl$  и  $NaOH$

различных концентраций. рН растворов измеряли с помощью иономер И-160, точность определения рН 0,02.

Были получены изотермы сорбции ионов  $As^{5+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Ni^{2+}$  из растворов на оксигидроксида алюминия. Из изотерм сорбции были определены максимальные сорбционные емкости ионов и константы адсорбции [4]. Максимальные сорбционные емкости составили для  $As^{5+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Ni^{2+}$  - 7,6 мг/г, 6,3 мг/г, 7,8 мг/г соответственно.

Полученные изотермы сорбции были обработаны на соответствие двух изотерм: изотерме Ленгмюра и изотерме Фрейндлиха. Из сравнения полученных доверительных интервалов аппроксимации делаем вывод о том, что данные изотермы подчиняются уравнению Ленгмюра, что говорит об образовании монослоя на поверхности сорбента.

Из изотерм адсорбции  $H^+$  и  $OH^-$  на оксигидроксида алюминия была определена концентрация активных центров поверхности. Сравнительно небольшие величины максимальной емкости по катионам и анионам, можно объяснить тем, что в адсорбции ионов участвуют не все поверхностные активные кислотные и основные центры.

Для увеличения сорбционной емкости по ионам мышьяка была модифицирована поверхность оксигидроксида алюминия ионами железа. Результаты показали, что модификация поверхности оксигидроксида алюминия железом приводит к увеличению максимальной сорбционной емкости по мышьяку. Это наверняка связано с образованием труднорастворимого арсената железа с очень малым значением произведения растворимости.

### Список литературы

1. Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. Киев: Наук. Думка. 1983. 240 с.
2. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия. 1982. 168 с.
3. Tepper F., Lerner M., Ginley D. Nanosized Alumina Fibers // Bulletin American Ceramic Society. 2001. V. 80. № 6. P. 57–60.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия. 1982. 400 с.
5. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1973. 376 с.

## Вольтамперометрическое определение рения

*Ю.А. Оськина*

*Научный руководитель — профессор, д.х.н. Н.А. Колпакова*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, oskinaina@tpu.ru*

Реакции, приводящие к появлению каталитических токов, известны уже давно. Еще в тридцатых годах было установлено, что даже следы некоторых металлов резко снижают перенапряжение выделения водорода. В присутствии платиновых соединений этот эффект становится заметным даже при их концентрации порядка  $10^{-7}$  моль/л. Каталитические токи для определения очень малых концентраций рения впервые применил Гейровский [1].

Пероксид водорода восстанавливается на ртутном катоде в соответствии с уравнением:



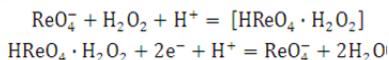
В кислых растворах этот процесс протекает при  $E_{1/2} = -0,9$  В нас. в. э. Добавление некоторых веществ к раствору приводит к резкому смещению потенциала и появлению каталитического тока [2].

Целью работы было исследовать электрохимическое поведения Re (VII) в растворах пероксида водорода на ртутно-пленочных электродах и разработать методику вольтамперометрического определения рения (VII) в минеральном сырье.

В работе использовали вольтамперометрический анализатор, типа ТА-4 (НПП «Томьаналит», г. Томск) с трехэлектродной ячейкой. Рабочим электродом был ртутно-пленочный электрод (РПЭ); электродом сравнения и вспомогательным электродом служили насыщенные хлоридсеребряные электроды.

Исследована каталитическая волна, образующаяся в кислых растворах соединений Re (VII) на фонах различных кислот (HCl,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ), содержащих  $\text{H}_2\text{O}_2$ . При вольтамперометрических измерениях катодная каталитическая волна в виде пика наблюдается в области потенциалов от 0,0 до 0,20 В (рис. 1).

Мерой скорости реакции химического взаимодействия  $\text{ReO}_4^-$  с пероксидом водорода является ток пика электрокаталитической реакции (1). Изучение зависимости тока каталитической волны от времени взвимодействия  $\text{ReO}_4^-$  с пероксидом водорода позволяет предположить механизм процесса:



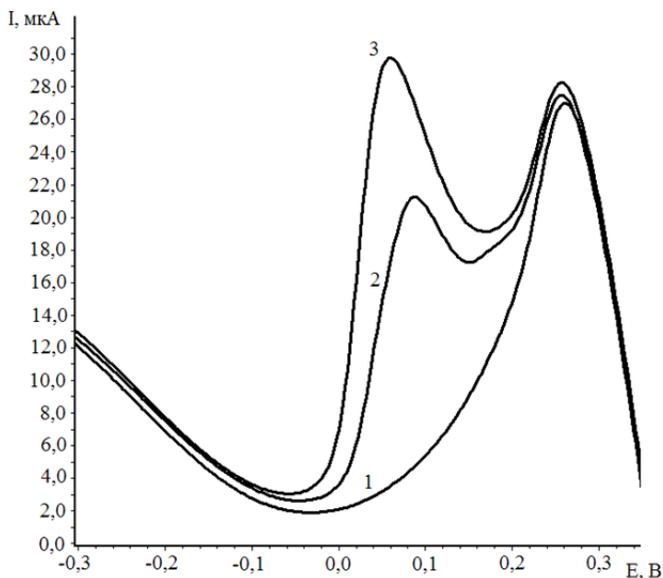


Рис. 1. Вольтамперные кривые разложения пероксида водорода в присутствии  $\text{ReO}_4^-$

Условия эксперимента: фон  $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,03 \text{ M H}_2\text{O}_2$ ; скорость изменения потенциала  $0,08 \text{ V/s}$ ; 1) линия фона; 2) фон +  $C_{\text{Re(VII)}} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$ ; 3) фон +  $C_{\text{Re(VII)}} = 16 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$ .

По каталитической волне водорода, образующейся в этой системе, предложено проводить определение малых количеств рения (VII) методом вольтамперометрии.

В рудах весовой кларк рения составляет  $1 \cdot 10^{-7} \%$  масс. Помимо рения в руде содержатся W, Mo, Fe, Cu, Ni, Ag, Au, Pt, и др. [3]. В связи с таким многообразием состава матриц анализируемых проб все методы определения рения (VII) предусматривают предварительное его выделение. Нами был выбран метод дистилляции, основанный на летучести оксида рения (VII).

### Список литературы

1. Neurgovsky J., Nature, 135, 870 (1935).
2. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. М.: Химия, 1967. 200 с.
3. Тараян В.М. Аналитическая химия рения. Ереван: Митк, 1966. 214 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования науки, тема: 1.75.2012

## Оценка фазового состава электролитического осадка таллий-родий

*Е.Г. Пакриева*

*Научный руководитель — д.х.н., профессор, Н.А. Колтакова  
Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, epakrieva@mail.ru*

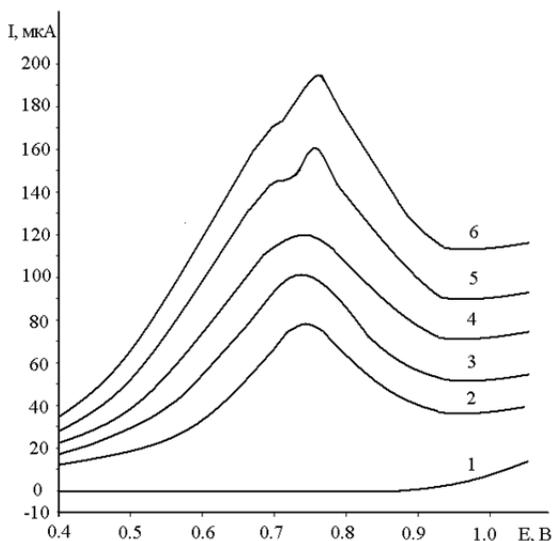
При определении родия методом инверсионной вольтамперометрии ионы Rh (III) легко восстанавливаются до металла, но не окисляются в области рабочих потенциалов графитового электрода. Определение ионов Rh (III) осуществляют электроосаждением родия совместно с менее благородным металлом. Так в литературе имеются данные по электровосстановлению родия совместно с ртутью [1].

Целью данной работы было изучить состав электролитического осадка таллий-родий, полученного на поверхности графитового электрода в стадии предэлектролиза, методом инверсионной вольтамперометрии.

Все исследования в работе проводили с использованием вольтамперометрических анализаторов ТА-4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) с трехэлектродной ячейкой. Индикаторным электродом служил импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод (ГЭ); электродом сравнения и вспомогательным электродом – хлоридсеребряный (х.с.э.) электрод, заполненный насыщенным раствором KCl. В качестве фонового электролита использовался 1.0 М раствор HCl.

Электроосаждение бинарных электролитических осадков проводилось в течение 100 секунд из растворов, содержащих ионы таллия (III) и родия (III) при потенциале -1,2 В. Родий применялся в виде хлоридного комплекса  $[RhCl_6]^{3-}$ . Электроокисление осадков проводилось при линейном изменении потенциала ( $v = 80$  мВ/с). Электрохимическую очистку поверхности электрода проводили в течении минуты при потенциале плюс 1.0 В в фоновом электролите. Перемешивание раствора в процессе электролиза осуществлялось автоматически путем вибрации рабочего электрода, что предусмотрено используемыми анализаторами.

Анодный пик таллия из электролитического осадка наблюдался в области потенциалов – 0,85 В. После совместного электроконцентрирования ионов Rh (III) и Tl (III) на вольтамперной кривой электроокисления осадка наблюдается достаточно широкий анодный пик при положительном потенциале (+0,75 В), ток которого зависит как от концентрации ионов родия (III), так и от концентрации ионов таллия (III) (рис. 1).



**Рис. 1.** Вольтамперные кривые электроокисления бинарного сплава таллий-родий. 1. фон 1 М HCl; 2.  $C_{Tl^{3+}} = 200$  мг/л,  $C_{Rh^{3+}} = 5$  мг/л; 3.  $C_{Rh^{3+}} = 10$  мг/л; 4.  $C_{Rh^{3+}} = 15$  мг/л; 5.  $C_{Rh^{3+}} = 20$  мг/л; 6.  $C_{Rh^{3+}} = 25$  мг/л.

Подобные пики в литературе не описаны. Было высказано предположение, что данный пик соответствует селективному электроокислению таллия из интерметаллического соединения с родием. На этот факт указывает то, что потенциал данного анодного пика не изменялся при изменении содержания родия в электролитическом осадке. Возможно также, что процесс электроокисления осадка осложнен адсорбцией кислорода, растворенного в растворе, на свежееосажденном родии.

#### Список литературы

1. Колпакова Н.А., Пильщиков С.Ф., Шифрис Б.С., Шелудько С.И. Изучение процесса окисления осадка родий-ртуть с поверхности графитового электрода // Томский Политехнический Институт им. С. М. Кирова. – 1978. № 1811/78 деп. – 13 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования науки, тема: 1.75.2012

## **Применение ди-н-октил сульфида в качестве экстрагента при определении содержания золота в рудах**

***С.М. Панова, А.Н. Кряжов***

*Научный руководитель — д.х.н., проф. Н.А. Колпакова*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, svetym@sibmail.com*

Поиск и изучение эффективных экстрагентов для выделения благородных металлов из горных пород, руд и минералов является важнейшей и актуальной задачей аналитической химии. Согласно литературным данным [1], для выделения ионов золота (III) и элементов платиновой группы из хлоридных растворов можно использовать экстрагенты: изоамиловый спирт, хлороформ, диэтиловый эфир и др.

Алкил сульфиды являются одними из самых перспективных экстрагентов для выделения благородных металлов. В работе [2] показана эффективность алкил сульфидов, как универсальных экстрагентов на благородные металлы. Комплексы благородных металлов с органическими сульфидами были известны давно, но только в последние десятилетия эти реагенты стали использоваться в качестве экстрагентов на золото (III) [1].

Целью данной работы было изучить эффективность использования ди-н-октил сульфида (DOS) в качестве экстрагента для выделения золота (III) из солянокислых растворов с целью определения его методом атомно адсорбционной спектроскопии (ААС) в горных породах.

В качестве экспериментального образца был взят образец песчаника, состоящий из кварца и полевого шпата. Вскрытие основной породы проводили фтористоводородной кислотой. Для растворения золота использовали смесь азотной и соляной кислот в соотношении 1 : 3 («царская водка»). Для удаления солей азотной кислоты полученный раствор упаривали досуха, а затем растворяли в 1 М HCl. Экстракцию золота (III) проводили с DOS в течение 15 мин из раствора концентрированной HCl.

Все исследования проводили на атомно-абсорбционном спектрометре VARIAN 240AZ. Контроль эффективности экстрагента осуществляли методом «введено-найдено» [3]. Предварительно для решения вопроса о вводимой добавке оценили уровень содержания контролируемого элемента методом градуировочного графика. Для более точного определения содержания золота (III) в пробе вводили соизмеримые добавки три раза, варьируя диапазон вводимой добавки золота (III) от 75 мкг/л до 150 мкг/л. Результаты определения представлены в табл. 1.

Данные, представленные в табл. 1 показали, что ди-н-октил сульфид можно использовать в качестве экстрагента при ААС определении золота (III) в рудах в диапазоне концентраций 75-150 мкг/л.

**Таблица 1.** Оценка правильности ААС определения золота (III) методом «введено-найдено»

Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	n	$S_r(t_{0,95})$	$\varepsilon, \%$
75	(5,87±0,04)	3	0,029	9,2
100	(5,49±0,05)	3	0,025	8,7
125	(5,99±0,04)	3	0,035	10,1
150	(5,91±0,07)	3	0,037	10,5

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Наука», № 5.4730.2011.

### Список литературы

1. Nikolaev A.V., Torgov V.G., Gilbert E.N., Mikhailov V.A., Pronin V.A., Stadnikova L.G. and Kotlyarevskii I.L. *Izv.Sib.Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk.* 1967. 6. 120.
2. Torgov V.G., Gilbert E.N., Andrievskii V.N., Kotlyarevskii I.L., Mikhailov V.A., Pronin V.A., Nikolaev A.V. and Trotsenko V.G. *Izv.Sib.Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk.* 1969. 5. 148.
3. Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В. и др. *Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа.* М.: Химия, 2001. 496 с.

### Электрохимические свойства коэнзима Q10 на стеклоуглеродном электроде

**Е.В. Петрова, О.А. Воронова**

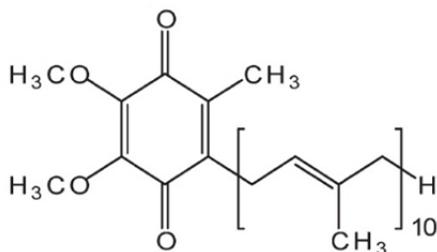
*Научный руководитель — д.х.н., профессор Е.И. Короткова*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, evr\_89@mail.ru*

Хинон-гидрохинонная пара является образцом органической окислительно-восстановительной системы и исследования электрохимического поведения этих веществ активно рассматривается с начала двадцатого века [1]. Электрохимическое поведение связано с электронно-протонной передачей, и кинетика данного процесса обеспечивает информацию о молекулярной структуре. Помимо химических аспектов хиноны также играют важную роль в биохимических процессах жизни клетки. Убихинон используется в медицине для лечения некоторых видов раковых опухолей и болезней сердца, где было обнаружено, что их биологическое поведение связано с их окислительно-восстановительным поведением [2]. Поэтому становится необходимым исследо-

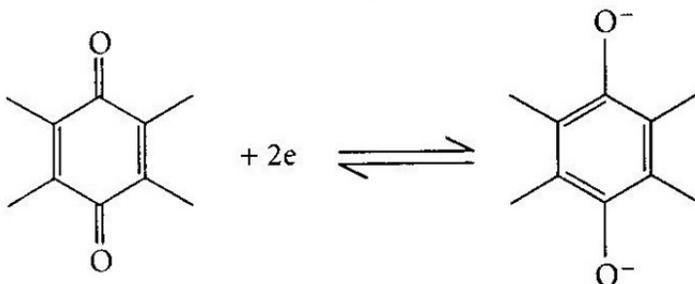
вать факторы, которые регулируют потенциал и реакционный путь образования хинон-гидрохинонных систем в биологии.



**Рис. 1.** Химическая структура коэнзима Q10

Электрохимические свойства коэнзима Q10 исследовались на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 («Томьаналит», Томск) с подключенной к нему трехэлектродной ячейкой, погруженной в фоновый раствор электролита (фосфатный буфер pH 6,86) методом циклической вольтамперометрии. В качестве индикаторного электрода использовался стеклоуглеродный электрод (СУЭ) в качестве электрода сравнения и вспомогательного хлорид-серебряные, заполненные 1 М раствором NaCl. Электрохимический сигнал восстановления коэнзима Q10 был найден в области потенциалов +0,6 В при скорости развертки потенциала 30 мV/сек.

Катодный пик убикинона появляется на вольтамперограмме в результате процесса двухэлектродного восстановления коэнзима [3]. Схема двухэлектродного восстановления в водных средах при нейтральном pH представлена на рисунке 2.



**Рис. 2.** Схема двухэлектродного восстановления коэнзима в водных средах

В результате данной реакции коэнзим подвергается двум последовательным одноэлектронным шагам восстановления, образуя семихи-

нон ( $Q^+$ ) и хинон дианион ( $Q^{2-}$ ), генерирующие на вольтамперограмме катодную волну.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ФЦП 14.В1337.21.0811.

### Список литературы

1. Fieser L.P. // Journal of the American Chemical Society. 1928. 50 vol, no. 2, pp 239-465.
2. Kawakami Y. and Hopfinger A.J. // Chemical Research in Toxicology. 1990. vol. 3, no. 3, pp. 244-247.
3. P.S. Guin P.S., Das S., Mandal P.C. // Journal of Electrochemistry. 2011.

### Определение микроколичеств редкоземельных элементов в сланцах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

*А.С. Подпругин*

*Научный руководитель – к.х.н., доцент, Л.Н. Скворцова*

*Томский государственный университет*

*634050, Томск, пр. Ленина, 36, Podprugin17@gmail.com*

Изучение закономерностей распределения элементов-примесей является неотъемлемой частью геолого-геохимических исследований. Одними из наиболее интересных элементов-примесей являются редкоземельные элементы (РЗЭ), так как их спектры являются чувствительными индикаторами геохимических процессов. Предпочтение в анализе пород на содержание редкоземельных элементов в настоящее время отдается методу масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, поскольку он позволяет с высокой чувствительностью (уровень ppt и ppq) определять все 14 РЗЭ одновременно [1]. Наряду с очевидными преимуществами метод ИСП-МС имеет некоторые ограничения.

Одной из основных проблем определения микропримесей в геологических объектах методом ИСП-МС является матричное влияние основных компонентов, которое сводится к искажению аналитического сигнала микроэлементов и снижению чувствительности их определения. Величина этого эффекта зависит не только от содержания матрицы, но и от природы матричных элементов. Это означает, что для получения достоверных результатов анализа необходимо либо оценивать и учитывать влияние матрицы на изменение чувствительности масс-спектрометра к определяемым элементам, либо отделять матричные элементы [2].

К основным пороодообразующим элементам сланцев относятся кремний, железо и алюминий. Влияние кремния обычно минимизируется в процессе пробоподготовки обработкой фтороводородной кислотой, в результате которой он отгоняется в виде газообразного тетрафторида. Для снижения содержания Al, используя его амфотерные свойства, нами было предложено отделение Al от других компонентов породы (включая РЗЭ), в щелочной среде в виде гидроксокомплексов.

В настоящей работе исследована возможность уменьшения уровня железа в растворах «вскрытых» пород для последующего определения РЗЭ методом ИСП-МС.

Соединения Fe (III) и РЗЭ характеризуются близкими химическими свойствами, поэтому для удаления из раствора Fe (III) использовали метод селективного ионообменного поглощения с применением комплексообразующего реагента (L). Из литературных данных [3, 4] известно, что при pH = 2–3 ионы Fe (III) образуют с тайроном (моногидрат динатриевой соли 4,5-дигидроксибензол-1,3-дисульфокислоты) анионные комплексы, а ионы РЗЭ находятся в растворе в виде аквагидратированных катионов. В качестве сорбента был использован сильноосновный анионообменник АВ-17-8, Cl-форма.

Для оптимизации условий разделения на анионите АВ-17-8, Cl-ф. строили выходные кривые по Fe (III) в зависимости от pH раствора (2-3), соотношения M:L (1:1-1:5), скорости потока (0,15-1,5 мл/мин) и определяли рабочую (Er) и полную обменную ёмкость (ПДОЕ). Наибольшая степень эффективного использования колонки (Er/ПДОЕ) достигается при соотношении M:L = 1:3, скорости фильтрации – 0,15 мл/мин. Показано, что для снижения сорбции ионов РЗЭ целесообразнее создавать pH 2 (сорбция РЗЭ < 15%). В данных условиях проведено отделение железа (III) от РЗЭ (Pr, Sm, Eu, Yb) из модельного раствора. Полученные результаты свидетельствуют об уменьшении концентрации Fe (III) почти на порядок, т.е. снижении матричного эффекта и повышении чувствительности определения РЗЭ методом ИСП-МС. Для количественной оценки содержания РЗЭ введены поправочные коэффициенты (K = 1,11-1,16), учитывающие степень их сорбции. Методика ионообменного отделения Fe (III) в форме тиронатных комплексов на АВ-17-8, Cl-ф. протестирована на реальных объектах.

### Список литературы

1. Пупышев А.А. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УРО РАН, 2006. 340 с.
2. М.А. Большов, В.К. Карандашев, Г.И. Цизин, Ю.А. Золотов // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 4. С. 564 – 581.

3. А.В. Кононова, Л.П. Амирова, А.Б. Зяятдинова, Р.Р. Амиров Особенности // Материалы конференции «Магнитный резонанс и его приложения». Санкт-Петербург. 2009. С. 178 - 181.
4. Р.Р. Амиров, С.А. Мирсайязнова, А.А. Петрова, З.А. Сапрыкова // Ученые записки Каз.ГУ. 2007. Т. 149. Кн. 4. С. 37 – 44.

### **Формирование металлических фаз палладия и платины на углеродных носителях в автоклавных условиях**

***Д.П. Полонянкина<sup>1</sup>, Р.В. Борисов<sup>2</sup>***

*Научный руководитель — д.х.н. В.М. Денисов<sup>1</sup>, к.х.н. О.В. Белоусов<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет*

*660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, polonyankina.das@mail.ru*

*<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН*

*660036, г.Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24*

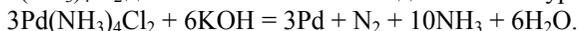
Нанесенные металлические катализаторы составляют одну из важнейших групп гетерогенных катализаторов. Наибольший интерес и практическую ценность среди них, по числу проводимых процессов, стоимости конечных продуктов, представляют катализаторы, содержащие благородные металлы [1, 2]. Важное место среди носителей для приготовления палладиевых катализаторов занимают углеродные материалы. Широкое применение углерода в качестве носителя связано с его большой удельной поверхностью, химической инертностью и возможностью легкого извлечения платиновых металлов из отработавших свой срок катализаторов путем сжигания [3]. Материалы Pd/C находят широкое применение в нефтехимии, органической химии, производстве лекарств.

Среди большого количества подходов к получению палладий-углеродных катализаторов, актуальным представляется нанесение металлов с помощью метода автоклавного термолитиза аммиачных комплексов благородных металлов [4]. Автоклавные технологии позволяют эффективно использовать реагенты, обеспечивать воспроизводимость, плавно варьировать структурные характеристики, формировать моно и биметаллические фазы на различных носителях [5]. Цель настоящей работы – изучить закономерности формирования металлических высокодисперсных фаз палладия и платины на углеродсодержащих носителях в гидротермальных условиях.

Эксперименты проводили во фторопластовых автоклавах при температурах 150 °С и 170 °С. Автоклавы нагревались в воздушном термостате, позволяющим производить перемешивание в вертикальной плоскости. Все вещества, используемые в работе, имели квалификации не

ниже «х.ч.». Хлорид тетрааммин палладия (II) и хлорид тетрааммин платины (II) получали по методике [6] из соответствующих хлоридов (ампулы).

Установлено, что при 170 °С в среде 0,05 М КОН происходит восстановление  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  до металлического палладия согласно уравнению:



После 240 минут количество палладия в растворе составило < 1,0 мг/л., что говорит о полном восстановлении. Твердая фаза охарактеризована комплексом методов (РФА, газовая адсорбция, ПЭМ) и представляет собой высокодисперсный палладий. Хлорид тетрааммин платины (II) в данных условиях также восстанавливается до платины (0), причем частицы более дисперсны.

Нанесения палладия и платины проводили на углеродный материал «Техносорб-1» (удельная поверхность 372 м<sup>2</sup>/г).

Углеродный сорбент засыпали во фторопластовый автоклав, засыпали навескуаминокомплекса палладия (II) или платины (II), заливали 10 мл 0,05 М КОН и герметизировали. В течение 60 минут проводили перемешивание в термостате без нагрева. После чего помещали автоклав в нагретый до 170 °С термостат.

Процесс восстановления во всех приведенных случаях прошел полностью, что подтверждается отсутствием значимого количества платины и палладия в растворах после экспериментов. Согласно электронно-микроскопическим исследованиям, платина и палладий равномерно восстановились по поверхности гранул.

Таким образом, автоклавные технологии позволяют проводить восстановление платиновых металлов до металлических фаз с развитой удельной поверхностью из их аминокомплексов в щелочных средах. Данный способ можно использовать для целенаправленного формирования моно- и биметаллических фаз на различных углеродных носителях.

### Литература

1. Лисицин А.С., Пармон В.Н., Дуплякин В.К. и др. // Российский химический журнал. 2006. Т. L. № 4. С. 140-153.
2. Toebe M.L., van Dillen J.A., de Jong K.P. // J. Mol. Catal. A Chemical. 2001. V. 173. P. 75-98.
3. Семиколенов В.А. // Успехи химии. 1992. Т. 61. Вып. 2. С. 320-331.
4. Коваленко Н.Л., Вершков А.В., Мальчиков Г.Д. // Координационная химия. 1987. Т. 13. № 4. С. 554-557.
5. Belousov O.V., Belousova N.V., Sirotnina A.V. et.al. // Langmuir.- 2011.- Vol. 27, № 18. P. 11697-11703.
6. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник. / под ред. Черняева И.И. 1964. М.: Наука.- 340 с.

## **Колориметрический сенсор на основе полиметакрилатной матрицы с иммобилизованными наночастицами серебра**

***Е.И. Резван***

*Научный руководитель – кхи, доцент, Н.А. Гавриленко  
Томский государственный университет  
634050, Томск, пр. Ленина, 36, gavrilenko@mail.tsu.ru*

Одним из активно развиваемых направлений аналитической химии является создание сенсоров на основе наноматериалов. Перспективность наноаналитических сенсорных систем состоит в том, что уникальные электронные, оптические, магнитные, механические и каталитические свойства наноматериалов, используемых для создания сенсорных устройств, способствуют улучшению характеристик аналитических методов, например, высокой чувствительности, быстрому определению, низкой стоимости и т.д. Особый интерес представляет применение наночастиц серебра для создания колориметрических сенсоров. Применение наночастиц серебра в колориметрии основано на эффекте поверхностного плазмонного резонанса, который проявляется в возникновении интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра. Использование наночастиц серебра при создании колориметрических сенсорных устройств основано на их способности к агрегации или быстрому окислению в зависимости от природы взаимодействия наночастиц серебра и аналита, сопровождающееся смещением или изменением интенсивности полосы поглощения. При этом следует отметить, что в основном стабилизированные наночастицы серебра используют в виде растворов и получают непосредственно перед анализом, что существенно снижает экспрессность анализа и не позволяет использовать данные системы во вне лабораторных условиях для мониторинга различных объектов. Преодолеть такие ограничения возможно путем иммобилизации наночастиц серебра в твердую фазу (носитель).

В данной работе представлены результаты использования наночастиц серебра в колориметрических сенсорах с применением в качестве твердого носителя полиметакрилатной матрицы (ПММ). Оптические свойства ПММ хорошо сочетаются с его технологичными свойствами, что способствует получению из него оптически прозрачных тонких пластин с высоким пропусканием. Синтез ПММ в виде прозрачной пластины толщиной 0,5 мм, из которой вырезали образцы размером 6×8 мм, проводили радикальной блочной полимеризацией метакриловых мономеров по методике, представленной в [1].

Иммобилизацию наночастиц серебра осуществляли их синтезом непосредственно в полиметакрилатной матрице восстановлением ионов серебра, предварительно сорбированных полиметакрилатной матрицей из водного раствора нитрата серебра. При этом нами исследованы оптические свойства образующихся наночастиц серебра в зависимости от используемого способа восстановления (термическое, химическое и фотовосстановление) и условий его осуществления. Показано, что наиболее простым и воспроизводимым способом получения наночастиц серебра в ПММ, имеющих полосу поглощения поверхностного плазмонного резонанса при 420 нм, является термическое восстановление ионов серебра в матрице при температуре 140 °С в течение 15-20 минут.

Сенсорные свойства наночастиц серебра в ПММ исследованы на основе их способности к быстрому окислению, в результате которого наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения поверхностного плазмонного резонанса (аналитический сигнал), сопровождающееся уменьшением интенсивности желтой окраски наночастиц серебра, в зависимости от степени их окисления. Процесс окисления наночастиц серебра в ПММ изучен на примере взаимодействия с пероксидом водорода. Установлено, ПММ с иммобилизованными наночастицами серебра реагирует с пероксидом водорода, что приводит к окислению наночастиц серебра и уменьшению полосы поверхностного плазмонного резонанса. Оптимизированы условия взаимодействия методом спектроскопии поглощения путем изучения влияния на аналитический сигнал таких факторов, как содержание наночастиц серебра в ПММ, рН раствора аналита, время контакта ПММ с раствором аналита, концентрация аналита и т.п.

### Список литературы

1. Индикаторный чувствительный материал для определения микроколичеств веществ. Пат. 2272284 (РФ), 2004.

## Вольтамперометрическое исследование дибромида бис-(2,6-диизопропилфенил)диазобутадиен-1,4 никеля в среде ацетонитрила

*Е.Ф. Сагитова, С.К. Петровский, Н.С. Гуринович*

*Научный руководитель – к.х.н., доцент Д.А. Матвеев  
ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет»  
664003, Россия, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, matweew\_isu@mail.ru*

Комплексные соединения никеля с различными органическими и элементоорганическими лигандами являются активными катализаторами в процессах олиго- и полимеризации. Ряд катализаторов на основе комплексных соединений никеля нашёл применение в промышленности [1, 2]. В качестве объекта исследования был выбран дибромид бис-(2,6-диизопропилфенил)диазобутадиен-1,4 никеля, являющийся прекурсором каталитически активных частиц.

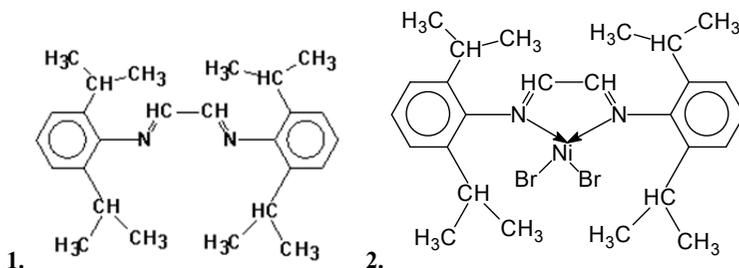
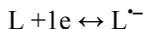


Рис. 1. Структурные формулы бис-(2,6-диизопропилфенил)диазобутадиен-1,4 (1) и дибромида бис-(2,6-диизопропилфенил)диазобутадиен-1,4 никеля (2)

Электрохимические измерения проводили на стеклоуглеродном электроде в среде ацетонитрила на фоне 0,05 М раствора  $(C_4H_9)_4NBr$ . Электродом сравнения служила система  $Ag / AgCl / 0,01 \text{ М } AgNO_3$  в  $CH_3CN$ . Все измерения проводили в термостатируемой ячейке (22 °С) в атмосфере аргона.

В диапазоне потенциалов от 0 до –2500 мВ в обоих направлениях развёртки бис-(2,6-диизопропилфенил)диазобутадиен-1,4 (лиганд - L) проявляет электрохимическую активность на стеклоуглеродном электроде, при этом на катодной ветви вольтамперограммы наблюдается пик со значением потенциала в максимуме  $E_p = -2095 \text{ мВ}$ , связанный с одноэлектронным (относительно стандарта – бензофенона) электрохимическим восстановлением исследуемого лиганда с образованием анион-радикала:



Возникающий ток восстановления имеет диффузионную природу.

При исследовании комплекса дибромида бис-(2,6-диизопропилфенил)диазобутадиен-1,4 никеля на циклической вольтамперной кривой, полученной на стеклоуглеродном электроде, наблюдаются четыре пика на каждой из ветвей. По характеру пиков можно сделать вывод, что происходит ступенчатое восстановление исследуемого комплексного соединения с потреблением по одному электрону на каждой стадии, включая восстановление самого лиганда:

$$E_{pk} = -758 \text{ мВ}$$

$$E_{pa} = -600 \text{ мВ}$$

$$E_{pk} = -1510 \text{ мВ}$$

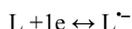
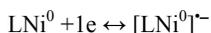
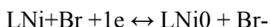
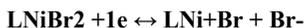
$$E_{pa} = -1299 \text{ мВ}$$

$$E_p^k = -1845 \text{ мВ}$$

$$E_p^a = -1670 \text{ мВ}$$

$$E_p^k = -2000 \text{ мВ}$$

$$E_p^a = -1893 \text{ мВ}$$



На анодной ветви циклической вольтамперной кривой пики соответствуют процессам окисления образовавшихся продуктов.

Таким образом, в ходе электрохимического восстановления комплекса никеля (+2) в атмосфере аргона, наиболее вероятно, образуются промежуточный комплекс никеля (+1), который может проявлять высокую каталитическую активность.

Работа выполнялась при финансовой поддержке двух грантов: РФФИ № 12-03-31379 от 12.09.2012 года и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (Соглашение № 14.В37.21.0802 от 31 августа 2012 г.).

### Список литературы

1. Wilke G. // *Angew. Chem.* 1988. V. 100. P. 189.
2. Vogt D., Cornils B., Herrmann W.A. // *Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH. – Weinheim. 1998. P. 541.

## Изучение механизма фотоионизации фенола в водных растворах методом лазерного импульсного фотолиза

*В.А. Саломатова*

*Научный руководитель — к.х.н., с.н.с. И.П. Поздняков*

*Институт химической кинетики и горения им. Воеводского СО РАН  
630090, г. Новосибирск, Институтская, 3, salomatova@kinetics.nsc.ru*

Фенол является одним из самых распространенных органических соединений, используемых в различных областях промышленности. Значительная часть производимого фенола расходуется на получение бисфенолов (которые затем используются для получения эпоксидных

смола и поликарбонатных пластиков) и фенолформальдегидных смол. Таким образом, соединения фенольной природы относятся к наиболее распространенным, приоритетным загрязнителям окружающей среды, так как многие соединения данной природы способны оказывать крайне неблагоприятное воздействие на живые организмы [1, 2]. В связи с этим, в последние десятилетия обострилась проблема разработки перспективных методов очистки воды от промышленных загрязнителей фенольной природы. Для молекул, поглощающих свет в видимой и УФ области, одним из таких методов является фотохимический, при котором данные молекулы подвергаются трансформации под действием излучения. В связи с вышесказанным представляет большой интерес изучение механизмов фотохимической деградации фенола, как простейшего представителя класса фенолов.

Существует достаточно много работ по изучению фотохимического поведения фенолов, начиная с пионерских работ Ланда и Портера [3], в которых с помощью лампового импульсного фотолиза был зарегистрирован спектр феноксильного радикала фенола, состоящего из полос с максимумами поглощения на 300 и 400 нм. В работах [4, 5] было доказано образование наряду с феноксильным радикалом гидратированного электрона  $e_{aq}^-$  (широкая полоса с максимумом в водных растворах на 720 нм). Таким образом, УФ-возбуждение водных растворов фенола и его производных приводит к фотоионизации с образованием вышеупомянутых радикалов. Однако, несмотря на обилие имеющихся работ по фотохимии фенолов, в литературе практически отсутствует подробное изучение механизма фотолиза фенола в водных растворах с применением современных времязрешенных методов.

В данной работе фотохимия фенола изучалась методом лазерного импульсного фотолиза (четвертая гармоника (266 нм) неодимового лазера LS-2137U производства "Лотис ТИИ"; длительность импульса 5–6 нс, энергия в импульсе 0.5 – 10 мДж).

В работе были зарегистрированы спектры промежуточного поглощения, возникающие при УФ - возбуждении водных растворов нейтральной и анионной формы фенола. Для обоих случаев наблюдалось образование феноксильного радикала и  $e_{aq}^-$ .

Были получены выходы интермедиатов при различном значении энергии возбуждения и pH среды. При увеличении кислотности среды время жизни и выход  $e_{aq}^-$  уменьшается в связи с протеканием эффективной реакции с протоном ( $k = 2.4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ ). Выход  $e_{aq}^-$  при фотолизе щелочных растворов (pH = 11) ниже, чем в случае фотолиза нейтральной формы (pH = 6). Этот факт объясняется тем, что в отличие от фенолят-иона, для фенола преобладает двухфотонная фо-

тоионизация, о чем свидетельствует нелинейная зависимость выхода гидратированного электрона от энергии лазерного импульса. Данный вывод хорошо согласуется с литературными данными [6].

По известному коэффициенту поглощения  $\epsilon_{\text{aq}}^-$  ( $\epsilon^{720} = 2.27 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [7]) также был определен коэффициент поглощения феноксильного радикала ( $\epsilon^{400} = 3.9 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

В дальнейшем планируется определение квантового выхода фотодеградации фенола при лазерном (двухфотонном) и ламповом (однофотонном) возбуждении для оценки вкладов различных процессов ионизации в фотохимию фенола.

Работа была выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№№ 11-03-00268, 12-03-00482, 12-03-91153-ГФЕН) и ГФЕН-РФФИ (№№ 2121120159 и 21281220200)

### Список литературы

1. Michaiowicz J., Duda W. // Polish J. of Environ. Stud. 2007. V. 16. N 3. P. 347-362.
2. Chen, M.-Y., Ike, M., Fujita, M. // Environental Toxicology. 2002. V. 17. P. 80-86.
3. Land, E.J., Porter, G., Strachan, E. // Trans. Far. Soc. 1961. V. 57. P. 1885-1893.
4. Jortner J., Ottolenghi M., Stein G. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 2712-2715.
5. Grossweiner L.I., Swenson G.W., Zwicker I.F. // Science. 1963. V. 141. P. 805-806.
6. Feitelson J., Hayon E., Treinin J. // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 1025-1029.
7. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. V. 17. P. 513.

### Зависимость физико-химических свойств пиррометеновых красителей от метода оптимизации геометрической структуры молекул

*А.Н. Синельников*

*Научный руководитель – д.ф.-м. н., профессор В.Я. Артюхов  
Томский государственный университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, sinelnikov@sibmail.com*

В последние годы возрос интерес к исследованию свойств пиррометеновых красителей (ПМ). Это обусловлено тем, что ПМ широко используются в науке и технике.

ПМ интенсивно поглощают и флуоресцируют в желто-красной области спектра, характеризуются высоким квантовым выходом флуоресценции (близким к единице), проявляют большую фотостабиль-

ность, чем родаминовые красители, а также высокую генерационную способность, обусловленную низким  $T_1$ - $T_1$  перепоглощением в области генерации.

Известно, что фотофизические характеристики лазерных сред на основе органических соединений существенно определяются спектрально-люминесцентными свойствами используемых молекул. Теоретические вычисления являются полезным инструментом для понимания фотофизики исследуемых молекул и предсказания их лазерных (генерационных) свойств. За последнее время были представлены работы, в которых для квантово-химических расчетов ПМ были использованы как полуэмпирические так и *ab initio* методы. Известно, что первым этапом, при проведении любых квантово-химических расчетов, является оптимизация геометрии основного состояния исследуемых молекул.

В данной работе представлены результаты теоретического исследования влияния метода оптимизации геометрической структуры молекул в основном и флуоресцентном состояниях на результаты расчетов физико-химических свойств пиррометеновых красителей.

Геометрическая оптимизация молекул ряда 2,6-дибром-1,3,5,7-тетраметил-4,4-бром-4,4-дифтор-3а,4а-диаза-*s*-индацен, 2,6-дийод-1,3,5,7-тетраметил-4,4-бром-4,4-дифтор-3а,4а-диаза-*s*-индацен, *ms*-аза-3,3',5,5'-тетрафенилдипирролилметен дифторборат и 3,3',5,5'-тетрафенилдипирролилметен дифторборат в основном состоянии, была выполнена как в рамках *ab initio* метода DFT с использованием гибридных функционалов B3LYP, BHHLYP, PBELYP, PBEOP и валентно-расщепленных базисных наборов 6-31G, поляризационных расщепленных базисных наборов 6-31G(d), 6-31G(d,p) и поляризационно-диффузных 6-31G+(d,p), 6-31G++(d,p), так и полуэмпирических методов AM1, PM3 и RHF. Расчеты проводились в программе Gamess-US version 1 oct. 2010 (r1) на вычислительном кластере СКИФ Cyberia Национального исследовательского Томского государственного университета.

Полуэмпирические методы имеют существенное преимущество перед *ab initio* методами по времени вычислений без заметного снижения точности вычислений. Значительные затраты машинного вычислительного времени при расчете системы, содержащей более 60 атомов, в нашем случае не являются оправданными, так как не вносят принципиальных улучшений в результаты по оптимизации геометрии основного состояния молекулы исследуемого ряда, полученные полуэмпирическими методами AM1 и PM3. Расчеты физико-химических свойств, оценка констант скоростей внутримолекулярных фотофизи-

ческих процессов и квантовых выходов флуоресценции молекул исследуемого ряда пиррометеновых красителей с геометрией основного состояния, оптимизированного *ab initio* методами дают аналогичные результаты и идентичные наборы синглетных и триплетных состояний, принципиально не отличающийся от набора электронно-возбужденных состояний, полученного при расчетах с использованием геометрической структуры молекул РМ, оптимизированных полуэмпирическими методами.

Проводимые нами расчеты были выполнены с использованием геометрической структуры молекул оптимизированных *ab initio* методом DFT с гибридным функционалом B3LYP и базисным набором 6-31++G(d,p), так как гибкие базисные наборы, получаемые добавление к валентно-расщепленным базисным наборам одновременно и поляризационные и диффузные функции хорошо воспроизводят большинство свойств систем.

Используя оптимизированную геометрическую структуру вышеуказанного ряда пиррометеновых красителей, были проведены расчеты распределение электронной плотности в различных электронно-возбужденных состояниях; фотоэлектронных спектров; энергий электронных переходов (расхождение между измеренной и рассчитанной энергиями электронных переходов  $S_1 \rightarrow S_0$  также находится в пределах  $\sim 3-5\%$ . Расхождение между измеренной и рассчитанной энергиями электронных переходов  $S_1 \rightarrow S_0$  также находится в пределах  $\sim 3-5\%$ .); дипольных моментов переходов; молекулярных электростатических потенциалов; констант скоростей радиационной, внутренней и интеркомбинационной конверсии ( $k_r$ ,  $k_{ic}$  и  $k_{ST}$ ); энергии и заселенности химических связей.

---

### **Исследование процесса биодеградации полимолочной кислоты микроорганизмами**

***А.Ю. Тамурко, А.П. Асташкина***

*Научный руководитель – д.х.н., профессор, А.А. Бакибаев*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, tamurko\_a@sibmail.com*

Полимерная отрасль развивается высокими темпами и все изделия из полимеров рано или поздно выходят из оборота. Отходы полимеров и их продукцию подвергают либо захоронению, либо утилизации, которые не улучшают экологическую обстановку. Долговечность синтетических полимеров, которая до недавнего времени считалась их главным достоинством, на самом деле сопряжена со значительными про-

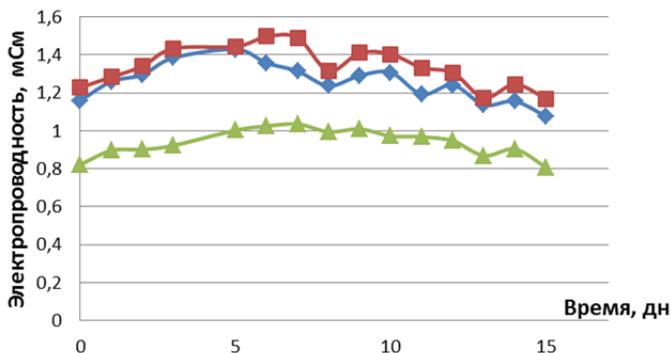


Рис. 1. Временная зависимость изменения проводимости различных образцов полимолочной кислоты: —◆— 18 ПМК, —■— 38 ПМК; —▲— 65 ПМК

блемами и представляет серьезную угрозу для экологии [1]. Радикальным решением проблемы полимерного мусора, является создание полимеров, способных при соответствующих условиях подвергаться биодеструкции с образованием безвредных веществ. Полимолочная кислота является достойной альтернативой традиционным источникам сырья для производства пластика [2].

Целью данной работы является исследование процесса биодеструкции полимолочной кислоты микроорганизмами.

В качестве объекта исследования была выбрана полимолочная кислота различной молекулярной массы (18 ПМК, 38 ПМК, 65 ПМК) (компания Puras, Нидерланды). Биодеструкцию ПМК исследовали биопрепаратом «МД сухой», произведенным ООО «Экойл» (г. Томск).

Для исследования процесса биодеструкции были приготовлены модельные растворы, в которых образцы полимолочной кислоты служили единственным источником питания для микроорганизмов биопрепарата.

Контроль за процессом биодеструкции биополимера осуществляли ежедневно по изменению проводимости анализируемого образца (рис. 1) и молекулярной массы полимера. Молекулярную массу измеряли на гель-хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором. Результаты эксперимента представлены в виде таблицы 1.

**Таблица 1.** Результаты гель-хроматографии исходных образцов

Проба	$M_n \cdot 10^{-5}$ , г/моль	$M_w \cdot 10^{-5}$ , г/моль	Дсп	Дсп/Днач
18_ПМК_исх	1,22	2,05	1,683	-
18_ПМК_1	0,23	1,36	5,130	3,04
18_ПМК_2	0,31	1,29		
38_ПМК_исх	1,91	4,15	2,175	-
38_ПМК_1	0,43	2,38	5,488	2,52
38_ПМК_2	0,46	2,49		
65_ПМК_исх	3,29	9,30	2,826	-
65_ПМК_1	1,14	6,89	6,145	2,17
65_ПМК_2	1,13	7,12		

Как видно из рисунка 1, в процессе биодеструкции в течение 5 дней удельная проводимость анализируемой среды увеличивается, что объясняется частичным гидролизом полимолочной кислоты. Далее в растворе начинают преобладать метаболиты микроорганизмов, по природе являющиеся органическими соединениями (спиртами, кетонами, альдегидами), которые на общем фоне и снижают проводимость.

Также было установлено, что в ходе эксперимента молекулярная масса полимера уменьшилась, а полидисперсность увеличилась, что подтверждает факт протекания процесса деструкции ПМК. Причем, изменение полидисперсности находится в зависимости от массы образца.

#### Список литературы

1. Гусева Л.В. Биоразлагаемые полимеры // Пластикс. – 2007. – № 7. – С. 19-23.
2. Борисов Е.В. в центре внимания-биоразлагаемые полимеры // Химический журнал. – 2005. – № 5. – С. 68-71.

### Исследование вольтамперометрического поведения тяжелых металлов на нетоксичных модифицированных углеродсодержащих электродах

*И.О. Максимчук, Ю.Н. Тишкина*

*Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, microlab@tpu.ru*

В последнее время наибольшее значение приобретает проблема повышения чувствительности в электроанализе за счет применения новых модифицированных электродов. Разнообразные модификаторы позволяют улучшить чувствительность и селективность уже известных электродов. В практике вольтамперометрического анализа очень многие металлы и вещества определяются на ртутно-пленочных электродах. Но в рамках использования принципов «зеленой химии» перед

химиками-аналитиками стоит задача отказа от использования токсичной металлической ртути. В литературе достаточно большое внимание уделяется созданию твердых электродов с нанесением пленки висмута [1-7], были разработаны и рассмотрены возможности применения таких электродов в анализе. Висмутовый электрод обладает достаточно широкой потенциальной областью и привлекателен для возможности определения тяжелых металлов.

Целью нашей работы являлась разработка способа создания висмутового электрода с использованием органических модификаторов для определения кадмия и свинца и исследование вольтамперметрического поведения тяжелых металлов на этих электродах.

Измерения проводили на вольтамперметрическом анализаторе СТА (ООО «ИТМ» г. Томск), в 2х электродной системе измерений, без удаления кислорода из раствора, в качестве индикаторных электродов использовали углеродсодержащие и металлические электроды, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, заполненный 1 моль/дм<sup>3</sup> раствором хлорида калия.

В работе были исследованы различные варианты получения модифицированных висмутовых электродов. Были рассмотрены способы нанесения висмута (III) на электрод-подложку «in situ» и «ex situ» с вариантами дополнительного модифицирования солями арилдиазоний тозилатов. В процессе испытаний были обоснованы выбор подложки индикаторного электрода (графит с рабочей поверхностью (0,3-0,5) см<sup>2</sup>), фонового электролита (ацетатный буфер pH = 4,5), концентрации модификаторов и времени взаимодействия с электродом.



Рис. 2. Схема модифицирования электродов

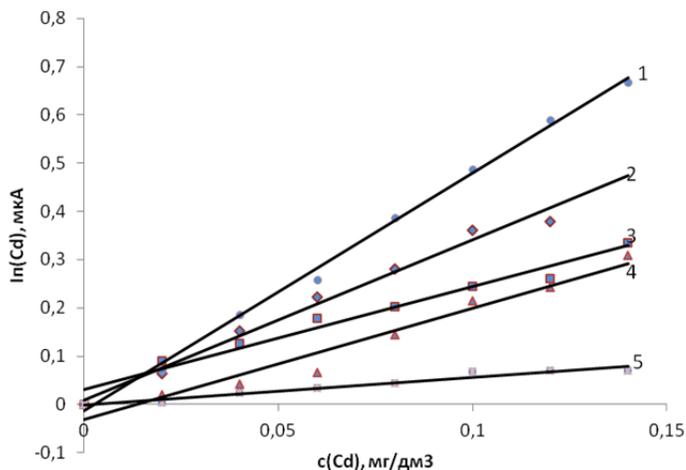


Рис. 2. Градуировочная зависимость аналитического сигнала кадмия на модифицированных графитовых электродах: 1) ГЭ–СООН–Bi; 2) ГЭ–Bi–СООН; 3) ГЭ–Bi (ex situ); 4) ГЭ–NO<sub>2</sub>–Bi; 5) ГЭ–Bi (in situ)

В качестве дополнительных модификаторов были рассмотрены соли арилдиазоний тозилатов с амино-, карбокси-, нитро-группой заместителя в *p*-положении. Условия модификации диазониевыми солями: погружение в водный раствор соли концентрации 300 мг/дм<sup>3</sup> на 5-10 с.

Электронакопление металлов проводили при потенциале  $E_s = -1,4$  В в течение 90 секунд.

При сравнении, из всех возможных вариантов модифицированных электродов выбран наиболее чувствительный графитовый электрод модифицированный солью диазония с заместителем – карбоксильной группой полученный I способом, аналитический сигнал кадмия наблюдали при  $E_n = -0,7$  В, свинца – при  $E_n = -0,5$  В (рис. 2).

Диапазон измеряемых концентраций кадмия и свинца на выбранном электроде составляет (0,01 - 1) мг/дм<sup>3</sup>.

Возможность применения полученного электрода при анализе проб реальных объектов была установлена при проведении ряда испытаний. Нами проанализированы пробы природной и водопроводной воды. Проверку правильности проводили методом добавок и сравнением с результатами полученными по [8, 9].

### Литература

1. Demetriades D., Economou A., Voulgaropoulos A. // Anal. chim. acta. — . — 2004. — Т. 519; № 2. — с. 167-172.

2. Baldrianova L., Svancara I., Economou A., Sotiropoulos S. // Anal. chim. act. — 2006. — Т. 580; № 1. — с. 24-31.
3. Silva N.A.F., Leitão R.A.E., Matos M.J. // Port. electrochim. acta. — 2006. — Т. 24; № 2. — с. 283-293.
4. Wu Yun, Li Nian Bing, Luo Hong Qun // Sens. and Actuators. B. — 2008. — Т. 133; № 2. — с. 677-681.
5. Serrano Núria, Martín Nuria, Díaz-Cruz José Manuel, Ariño Cristina, Esteban Miquel // Electroanalysis. — 2009. — Т. 21; № 3-5. — с. 431-438.
6. Li Dongyue, Jia Jianbo, Wang Jianguo // Talanta. — 2010. — Т. 83; № 2. — с. 332-336.
7. Wang Z.M., Guo H.W., Liu E., Yang G.C., Khun N.W. // Electroanalysis. — 2010. — Т. 22; № 2. — с. 209-215.
8. МУ 08-47/163 Вода природная, питьевая, технологически чистая, очищенная сточная. Методика выполнения измерений массовых концентраций кадмия, свинца, цинка и меди методом инверсионной вольтамперометрии.
9. МУ 08-47/136 Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка)

## **Исследование поверхности графитового электрода с осадком индия и платины**

**Э.М. Устинова**

*Научный руководитель — д.х.н., профессор, Н.А. Колтакова  
Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, emg87@mail.ru*

Ранее было установлено [1], что зафиксировать восстановление ионов платины (II, IV) на графитовом электроде (ГЭ) и электроокисления осадка платины на вольтамперных зависимостях не удавалось. Это связано с параллельно протекающим процессом восстановления ионов платины (IV), при котором всегда происходит каталитическое выделение водорода, что приводит к перекрытию процесса электровосстановления ионов платины параллельным выделением кислорода из воды, при потенциалах больше 1 В. Электроокисление платины происходит до ее оксида. В наших работах [2] показано, что определение платины с помощью инверсионной вольтамперометрии можно проводить, если осаждать платину в сплав с благородным металлом-активатором: медью, свинцом, ртутью и др. Предполагается, что в присутствии металлов-активаторов платина на поверхности электрода образует одно или несколько интерметаллических соединений (ИМС) с этими металлами. Авторами работ [2] для определения платины с помощью инверсионной вольтамперометрии предложено использовать в качестве ме-

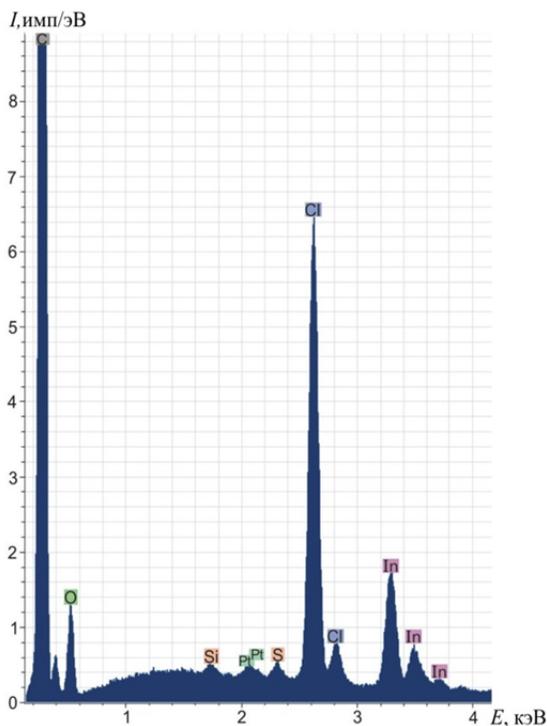


Рис. 1. Спектр поверхности графитового электрода с осадком индий-платина

талла-активатора индий. Максимум электроокисления индия наблюдается при более высоких электроотрицательных потенциалах, чем максимум самопроизвольного электроокисления индия из ИМС с платиной. Тем не менее, до сих пор нет однозначного ответа: осаждается ли платина на поверхность графитового электрода из разбавленных растворов без металла-активатора. Целью работы было исследование поверхности электрода с помощью растровой электронной микроскопии в различные моменты съемки вольтамперной зависимости и установить природу анодных максимумов с применением метода инверсионной вольтамперометрии.

Проводили электроосаждение сплава индий-платина при потенциале  $-1,2$  В. После электролиза в течение 200 с электрод извлекали, высушивали при комнатной температуре и проводили исследование

поверхности с использованием растровой электронной микроскопии, что представлено на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, на поверхности ГЭ находятся платина, индий и хлор. Установлено, что полученные осадки образуются на активных центрах поверхности графитового электрода, которые представляют собой различные царапины, неровности, шероховатости. Чем их больше, тем больше наблюдаемые токи электроокисления осадков при проведении инверсионной вольтамперометрии.

### Список литературы

1. Колпакова Н.А., Борисова Н.В., Невоструев В.А. Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной вольтамперометрии бинарных систем платина-металл // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – № 8. – С. 835–838.
2. Ustinova E.M., Gorchakov E.V., Kolpakova N.A. Anodic stripping determination of Pt (IV) based on the anodic oxidation of In from electrochemically deposited Pt–In alloy phases // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2012. – Vol. 16. – №. 7. – P. 2455–2458.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования науки, тема: 1.75.2012

---

### Современные методы определения пищевых красителей в продуктах питания

***О.Н. Левченко, Ю.С. Широковская, Е.А. Домуховская***

*Научный руководитель — профессор, д.х.н., А.А. Бакибаев  
Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, dream-le@yandex.ru*

Пищевые красители используются для придания привлекательного вида продуктам, потерявшим свой цвет во время обработки. Применяемые в настоящее время синтетические красители не безопасны. Однако они имеют для производителя ряд преимуществ по сравнению с натуральными и потому используются чаще: они дешевле, дольше хранятся, имеют более яркие цвета [2].

На сегодняшний день полностью не изучены взаимодействия всех пищевых добавок, включенных в тот или иной продукт, проводятся только отдельные виды исследований. Поэтому, невозможно спрогнозировать какие последствия на организм будет иметь тот или иной пищевой продукт с содержащимся в нем красителем. Показано, что синтетические красители могут вызывать аллергические реакции, отеки, онкологические заболевания [2].

Существует нормативный документ [3], регламентирующий количественное содержание разрешенных пищевых синтетических красителей в продуктах питания. На его основании необходимо строго контролировать данный параметр, поэтому сразу возникает вопрос каким лучше способом это можно сделать. Любой из применяемых методов должен быть чувствительным, избирательным, точным и по возможности быстрым.

В связи с этим возник вопрос о способах проведения анализа красителей. На сегодняшний день существует три официально принятых метода идентификации красителей в продуктах питания:

1. Спектрофотометрический метод, основанный на изучении зависимости интенсивности поглощения изучаемым веществом падающего света от длины волны. Выполнение измерений требует применения фотометрической аппаратуры. (ГОСТ 52671-06 «Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в карамели»).

2. Денситометрический метод или метод тонкослойной хроматографии связан с определением интенсивности проходящего или отраженного света, пропускаемого через пластинку. В настоящее время используется все реже в виду устаревания и появления более совершенных методов (ГОСТ Р 54068-10 «Консервы фруктовые. Метод определения наличия синтетических красителей эритрозина и флоксина В»).

3. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), основанная на механизме разделения веществ на колонке с сорбентом.

Первые два метода имеют ряд недостатков: низкую чувствительность и информативность в случае анализа многокомпонентной системы [4].

Метод ВЭЖХ имеет явные преимущества на фоне других, однако, в настоящее время нет официально принятых методик, которые позволяли бы проводить исследования на должном уровне. Методики разрабатываются для конкретных видов продукции в ограниченном количестве или они единичны, что существенно усложняет процесс идентификации того или иного красителя. Например, существуют методики, регламентированные ГОСТом для определения пищевые красителей во фруктовых консервах, карамели, пряностях, в винах и виноматериалах, но нет таких методик для определения крахмалистых продуктов питания, жиро- и маслосодержащей продукции и прочих.

В связи с этой ситуацией возникла необходимость создания универсальной методики определения красителей в пищевых продуктах. По результатам изученных методов, определяющих количественное

содержание синтетических красителей в пищевых продуктах, последний – метод ВЭЖХ является оптимальным для решения поставленной проблемы, так как он является более быстрым, определяет одновременно содержание нескольких красителей, а также возможно определение красителей в малых концентрациях.

### Литература

1. Бессонов В.В. Дисс. Разработка методов и системы гигиенического контроля за использованием красителей в производстве пищевой продукции док. биологических наук. М.: РАМН, 2001, 301 с.
2. Смирнов Е.В. // Пищевые красители. Справочник- СПб.: Профессия 2009, 352 с.
3. СанПиН 2.3.2.1293-03 Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.3.2.1293 - 03 «Гигиенические требования по применению пищевых добавок».
4. [www.nsc.ru/ws/show\\_abstract.dhtml?ru+168+12708](http://www.nsc.ru/ws/show_abstract.dhtml?ru+168+12708) (Конференции ИВТ СО РАН).

### Исследование кинетических закономерностей реакции меди с йодом в диметилформамиде

*М.В. Шорохов*

*Научный руководитель — д.х.н. А.М. Егоров, к.х.н. С.А. Матюхова  
Тульский государственный университет,  
300012, Тульская область, Тула, пр. Ленина, 92, [tesres@yandex.ru](mailto:tesres@yandex.ru)*

Как известно, реакция Ульмана имеет большое синтетическое значение, поэтому множество работ, посвященных взаимодействию меди с галогензамещенными ароматическими соединениями, связаны с исследованием ее механизма. В свою очередь определение кинетических и термодинамических параметров исследуемой реакции, взаимодействия меди с йодом в диметилформамиде, позволяет изучить детали механизма реакции Ульмана.

Для изучения кинетики реакции меди с йодом в диметилформамиде (ДМФА) был использован резистометрический метод, основанный на измерении во время реакции электросопротивления образца металла, взятого в виде проволоки.

**Таблица 1.** Характеристики образца

Металл	Диаметр, мм.	Длина образца, мм.	Чистота, %.
Cu	0,04±0,004	5,00±0,05	99,96±1,5·10 <sup>-5</sup>

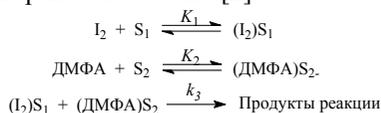
Измерение электросопротивления проводили с помощью цифрового миллиомметра G-802A. Класс точности прибора 0,03. Получен-

ный сигнал преобразовывался в цифровой код с помощью 12-разрядного интерфейса RS-232A 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.

Реакцию проводили в кинетическом режиме, о чем свидетельствовала независимость скорости реакции от скорости перемешивания. Реакция йода с медью в ДМФА проводили в атмосфере сухого и чистого аргона в инертном растворителе – бензоле [1], донорное число которого равно 0,42 кДж/моль, что позволило определить зависимость скорости реакции от концентрации и реагента, и ДМФА.

С этой целью мы проводили три серии экспериментов. В первой серии изменяли начальную концентрацию ДМФА от 0 моль/л до 7 моль/л, а начальная концентрация йода не изменяли (0,5 моль/л). Во второй – фиксировали начальную концентрацию ДМФА (0,5 моль/л), а концентрацию йода изменяли от 0 моль/л до 7 моль/л. Третью серию экспериментов проводили при начальной концентрации ДМФА, равной 2 моль/л, а концентрацию йода изменяли от 0 моль/л до 7 моль/л. При концентрации ДМФА равной 0 моль/л, скорость реакции была ниже чувствительности прибора.

Полученные зависимости скорости реакции от начальных концентраций йода и ДМФА в интервале концентраций 0-7 моль/л представляют собой плавные кривые. Увеличение концентрации ДМФА в 4 раза не изменяет зависимости скорости реакции от йода, что характерно для реакций, протекающих по механизму Лэнгмюра - Хиншельвуда, при адсорбции реагента и растворителя на различных активных центрах поверхности металла [2]:



где  $S_1$ ,  $S_2$  – активные центры, на которых осуществляется адсорбция йода и ДМФА соответственно,  $K_1$  и  $K_2$  – константы равновесия адсорбции йода и ДМФА на поверхности меди,  $k_3$  – константа скорости лимитирующей стадии.

Выражение для скорости реакции имеет вид:

$$w = \frac{kK_1K_2[I_2][\text{ДМФА}]}{1 + K_1[I_2] + K_2[\text{ДМФА}] + K_1K_2[I_2][\text{ДМФА}]},$$

$$k = k_3 \cdot N_1N_2$$

где  $N_1$  и  $N_2$  - число активных центров адсорбции на поверхности меди.

Мы провели линеаризацию полученных в кривых в координатах  $1/W = f(1/C)$ , что позволило рассчитать константы равновесия  $K_1$  и  $K_2$  и константу скорости  $k$  при шести различных температурах (285 К; 295 К; 298 К; 303 К; 313 К; 323 К) и определить энтальпии и энтропии адсорбции иода и ДМФА и энергию активации лимитирующей стадии с высокой точностью.

### Список литературы

1. Egorov A.M., Matyukhova S.A., Anisimov A.V. Kinetics and mechanism of the reaction of benzyl chlorides with copper in dimethylformamide // J. Phys. Org. Chem. – 2005. –V. 18. – N 10. – P. 1023-1031.
2. Bewan C.W. // J. Chem. Soc.-1960.-№ 3.-P. 1347-1352.

### Фотохимия фульвокислоты в водных растворах

**М.П. Юркова**

*Научный руководитель — к.х.н., с.н.с., И.П. Поздняков*

*Институт химической кинетики и горения им. Воеводского СО РАН  
630090, Новосибирск, Институтская, 3, yurkova@kinetics.nsc.ru*

Гуминовые вещества (ГВ) составляют значительную долю органического вещества природных вод и представляют собой сложные смеси биохимически устойчивых высокомолекулярных соединений. Согласно общепринятой классификации [1, 2] ГВ подразделяют на три составляющие: гумин–неизвлекаемый остаток, нерастворимый ни в щелочах, ни в кислотах; гуминовые кислоты (ГК) – фракция ГВ, растворимая в щелочах и нерастворимая в кислотах (при  $\text{pH} < 2$ ); фульвокислоты (ФК)–фракция ГВ, растворимая и в щелочах, и в кислотах.

Наличие в молекулах ГВ ароматического каркаса, насыщенного функциональными группами, такими как карбоксильные, гидроксильные, карбонильные, азот и серосодержащие, обуславливает их способность вступать в реакции окисления-восстановления и комплексообразования. Указанные свойства определяют возможность практического применения ГВ в качестве редокс- и комплексообразующих агентов при проведении рекультивации загрязненных металлами сред [3].

При облучении гуминовых кислот ультрафиолетом предполагается образование их возбужденных триплетных состояний, которые фотосенсибилизируют различные фотохимические реакции в природной воде. Эти реакции могут значительно ускорить фотодеградацию растворенных в природных водах органических загрязнителей, которые устойчивы к облучению в дистиллированной воде [4].

Исследования промежуточных продуктов фотолиза ГВ с помощью времязрешенных методов наблюдения, например, методом лазерного фотолиза, весьма ограничены [5, 6].

Данная работа посвящена изучению фотохимии фульвокислоты (Henan ChangSneng Corporation) в водных растворах методом наносекундного лазерного (355 нм) импульсного фотолиза [7]. Основное внимание уделено изучению природы и спектрально-кинетических характеристик активных промежуточных частиц.

Характер спектральных изменений ФК при стационарном облучении растворов с нормальным содержанием кислорода ( $2.8 \times 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>) и обескислороженных растворов практически одинаков: исчезают широкие полосы поглощения в районе 310 и 470 нм. Скорости стационарного фотолиза в данных условиях близки.

Импульсное УФ-возбуждение водных растворов ФК приводит к возникновению широкой полосы поглощения со слабо выраженным максимумом в районе 620 нм. Кинетика гибели поглощения в обескислороженных растворах хорошо описывается законом второго порядка ( $2k / \epsilon I = 2 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ ). Введение в раствор ФК кислорода сопровождается резким сокращением времени жизни промежуточного поглощения. Полученные данные позволяют предположить, что УФ-возбуждение приводит к образованию триплетного состояния ФК (<sup>3</sup>ФК). Гибель триплетного состояния в насыщенных кислородом растворах описывается кинетикой псевдопервого порядка с константой скорости тушения кислородом  $7 \times 10^8 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ .

Кинетика гибели <sup>3</sup>ФК не зависит от pH среды (2-10), однако величина сигнала промежуточного поглощения максимальна в нейтральной (6-7) и падает при переходе в щелочную и кислую среды. Скорее всего, этот факт объясняется существованием кислотно-основных равновесий для хромофоров в составе ФК, которые влияют на эффективность интеркомбинационной конверсии.

### Заключение

Импульсное УФ возбуждение фульвокислоты в водных растворах приводит к pH-зависимому образованию триплетного состояния данной молекулы с максимумом поглощения на 620 нм.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (11-03-00268, 12-03-00482, 12-03-91153-ГФЕН) и Программы интеграционных проектов СО РАН (грант № 88).

### Список литературы

1. Stevenson F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. New York: John Wiley&Sons, 1982. p. 443.
2. Орлов Д.С. Химия почв. Москва: Изд-во МГУ, 1992. 259 с.

3. Гусева Т.В. и др. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды. Справочные материалы. М.: «Эколайн», 2000. 87 с.
  4. Zepp R.G., et al. // Environ Sci Technol. 1985. 19. 1. P. 74–81.
  5. Lang K. et al. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1997. 62. P. 1159.
  6. Чайковская О.Н. // Изв. АН. Сер. Хим. 2004. 2. С. 300-304.
  7. Pozdnyakov I.P., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Vorobyev D.Y., Bazhin N.M., Vauthey E. // J. Photochem. Photobiol. A:Chem. 2006. 181. 1. P. 37-43.
-

# Содержание

---

---

## Секция I.

### Химия и химическая технология неорганических веществ и материалов

<b>Получение кислотостойких керамических материалов</b> А.В. Адыкаева.....	3
<b>Теплообмен в зоне нагрева вагранок минераловатного производства</b> Д.Г. Алпацкий, С.В. Самченко .....	5
<b>Теплоемкость и термодинамические свойства теллурита стронция-церия</b> Ә. Аманжан, С.С. Шакеев, А.А. Ашеева, К.Б. Әтем, Д.С. Балташ, Н.А. Махатова .....	7
<b>Дисперсность и пористая структура оксидов олова, полученных электрохимическим синтезом с помощью переменного тока</b> М.А. Балмашнов, Д.А. Горлушко, Н.В. Усольцева, А.С. Долинина .	9
<b>Концентрирование гликолевой кислоты методом электродиализа с биполярными мембранами</b> А.В. Беренда, П.С. Щербаков .....	11
<b>Конструкционная керамика на основе системы <math>ZrO_2-Al_2O_3</math> с пониженной температурой спекания</b> Д.А. Бурдыкин, И.М. Артемкина, Н.А. Макаров.....	13
<b>Выбор способа гранулирования сорбента из отходов производства</b> Н.В. Вахрамеева, С.Ю. Олчоновва, Ю.С. Якушева.....	15
<b>Получение композиционных магниезиальных вяжущих веществ на основе природного и техногенного сырья</b> И.В. Головнина, Е.В. Тимофеева .....	17
<b>Новые комплексы никеля Ni (I) с диминновыми лигандами: синтез и перспективы применения в катализе</b> Н.С. Гуринович, С.К. Петровский.....	19

<b>Извлечение палладия (II) модифицированным углеродминеральным сорбентом</b> Т.А. Диденко, М.С. Вакунова.....	22
<b>Исследование кинетических закономерностей процесса электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлорида аммония</b> А.С. Долинина, М.А. Балмашнов, Н.В. Усольцева .....	24
<b>Влияние технологических параметров получения пеноматериала на его плотность и водопоглощение</b> М.А. Душкина.....	26
<b>Новый катализатор дегидрирования циклогексанола в производстве капролактама</b> Д.Ш. Джумамухамедов .....	28
<b>Гелеобразующий состав на основе силиката натрия для получения оптически прозрачного огнезащитного геля</b> А.В. Елифанцева.....	30
<b>Керамика на основе карбида кремния для фильтрационных элементов</b> С.В. Житнюк, Н.А. Макаров.....	32
<b>СВЧ-синтез и определение растворимости магнийсодержащего гидроксипатита</b> И.В. Жук, Л.А. Рассказова.....	34
<b>Исследование возможности получения удобрительной смеси на основе золы от сжигания древесины</b> А.Ю. Захарова.....	36
<b>Исследование влияния состава шихты на фазово-структурный состав нанослоистого дисульфида молибдена, полученного методом СВС</b> Ю.А. Иртегов, В.В. Ан.....	38
<b>Формирование и устойчивость этtringита в сухих строительных смесях</b> В.В. Кайсаров, Е.М. Макаров, С.В. Самченко .....	40
<b>Синтез и электрофизические свойства теллурита калия-церия</b> С.Б. Канафина, А.Т. Дюсекеева, Л.А. Сарсенбаева, Ж.С. Калдыбаева, А.Т. Кездикбаева, З.М. Шарипова.....	42
<b>Влияние добавки метамикса на свойства плиточного клея</b> А.И. Клёсова, О.А. Голубева.....	44

---

<b>Получение композиционных материалов на основе нефелинового шлама и жидкого стекла</b>	
А.Е. Ковязина.....	46
<b>Влияние тонкомолотых шлаков на свойства цемента</b>	
И.В. Козлова, С.В. Самченко.....	48
<b>Смешанные магнезиальные вещества на основе цеолитовых пород</b>	
Ю.А. Колбасюк.....	50
<b>Технология очистки подземных вод от коллоидных соединений железа путем временного понижения pH</b>	
М.Г. Коробкова, К.И. Мачехина.....	51
<b>Гранулирование керамзитовой пыли</b>	
И.В. Крупко, А.М. Ежов .....	53
<b>Поверхностная активность образцов <math>ZrO_2</math>, полученных золь-гель методом и содержащих ионы Ag, Cu, Au</b>	
Т.В. Култыгина, Май До Тхюи.....	55
<b>Исследование процесса синтеза тетрафтороброматом щелочноземельных металлов</b>	
И.А. Курский, А.А. Пастухов, В.И. Соболев .....	58
<b>Современная одноупаковочная силикатная краска для разметки автомобильных дорог</b>	
Е.Ю. Лебедева.....	60
<b>Разрушение меди в растворах хлоридов под действием переменного тока промышленной частоты</b>	
М.И. Лежнина .....	62
<b>Пористые корундовые подложки для полупроницаемых мембран</b>	
Д.О. Лемешев, О.В. Яровая, А.Г. Калмыков, Ю.В. Макаркина, И.С. Смольянова .....	64
<b>Изучение закономерностей формирования углеродных нанотрубок и катализаторов для их получения</b>	
А.Е. Лясова.....	66
<b>Влияние состава жидкой фазы на морфологию этtringита</b>	
Е.М. Макаров, С.В. Самченко .....	67
<b>Огнезащитные составы на основе жидкого стекла</b>	
Е.В. Мельник.....	69

**Получение композиционных изделий на основе жидкостекольного связующего**

А.В. Митусова ..... 71

**Синтез наночастиц сульфида кадмия методом лазерной абляции объемных мишеней металлического кадмия в жидкости**

А.И. Назарова ..... 73

**Влияние содержания меди на свойства наноломинофора ZnS:Cu,Cl**

О.Н. Паньшева, Е.С. Полищук, О.В. Володина, Л.А. Селюнина, А.О. Зорин ..... 75

**Газофазный синтез тетрафторобромата бария из бромида бария**

А.А. Пастухов, И.А. Курский, В.И. Соболев ..... 78

**Изучение кинетики взаимодействия тетрафторобромата калия с тетрабромметаном**

А.А. Пастухов, И.А. Курский, В.И. Соболев ..... 80

**Поверхностные явления в процессе десорбции аммиака из жидкости в поток газа**

М.Ш. Залилеев, Е.В. Подоплелов ..... 81

**Влияние проникающей гидроизоляции на коррозионную стойкость цементного камня**

Е.П. Помазкин, Ф.Л. Капустин, А.М. Спиридонова ..... 84

**Поиск и оценка возможности использования природного сырья для производства магнезиального цемента**

А.Н. Постникова ..... 86

**Разработка грунтового слоя для каркасов зубных протезов на основе алюмооксидной керамики ВК 95-1**

О.А. Проскурдина, Д.В. Проскурдин ..... 88

**Гидротермальный синтез наносоединения Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**

Б.З. Рзаев, А.М. Караев, А.Б. Рзаева ..... 89

**Влияние концентрации ацетата натрия на электрохимическое окисление меди переменным током**

И.В. Рыбалко ..... 92

**Морфология и кислотно-основные свойства поверхности ZnS – люминофоров, капсулированных оксидными пленками в плазме**

И.В. Савина, Л.А. Селюнина, К.А. Огурцов, А.А. Ерузин ..... 94

<b>Определение рентгенографических характеристик сложного висмутита</b> А. Сальжанова, А.Т. Кездикбаева, А.Т. Дюсекеева, З.М. Шарипова, К.М. Мамраева, Г.Т. Кокибасова .....	96
<b>Изучение процесса кристаллизации из модельного раствора плазмы крови человека</b> А.А. Солодянкина, О.А. Голованова .....	98
<b>Разработка технологии переработки пылевидных отходов на примере золошлаков и пиритного огарка</b> А.А. Стрельцова, А.П. Полторанина.....	100
<b>Гидравлические магниезиальные вяжущие</b> А.В. Сухушина.....	102
<b>Исследование процессов формирования эмалевого покрытия на стадии сушки шликера</b> О.Л. Парамонова, И.С. Точилова .....	104
<b>Разработка технологии извлечения цветных металлов из отходов горнодобывающей промышленности</b> Н.Е. Тусипбаев, Е.С. Мустафин, А.М. Пудов, З.Б. Абсат.....	106
<b>Микроструктура продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия</b> Н.В. Усольцева.....	108
<b>Некоторые закономерности совместного спекания фторидов кальция и магния</b> Ш.А. Хабибулин .....	110
<b>Исследование процесса окислительного фторирования благородных металлов с применением тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов на примере металлического иридия</b> А.В. Хамлова, В.А. Головкова, С.И. Ивлев.....	111
<b>Перспектива применения микропузырьковой газожидкостной среды для очистки воды от солей временной жесткости</b> Н.М. Хиеу, Н.В. Маланова.....	113
<b>Изменение свойств нановолокон AlOON за счет модифицирования ионами марганца (II)</b> А.А. Цхе, Е.Н. Грязнова .....	115
<b>К расчёту на прочность деталей роторов машин</b> С.О. Черкасов.....	117

<b>Экструзионный метод получения сорбентов из вторичного сырья</b> А.А. Шевченко.....	119
--	-----

## **Секция II.**

### **Химия и химическая технология органических веществ и материалов**

<b>Технологические схемы выделки шкур бобра</b> М.Ю. Берселева, И.Ш. Абдуллин, Г.Г. Лутфуллина, А.А. Ягафарова .....	122
<b>Особенности получения люминесцентных солнечных концентраторов на основе полимерного композита допированного наночастицами полупроводников группы A<sup>III</sup>B<sup>IV</sup> и органическими красителями</b> Е. Ю. Готовцева.....	124
<b>Использование арендиазоний додецилбензолсульфанатов для мягкого восстановления аминосодержащих ароматических соединений</b> О.А. Гусельникова.....	126
<b>Синтез иодсульфонатов с различными ароматическими заместителями и изучение их химических свойств в реакциях арилирования и сочетания сзуки-мияура</b> А.А. Дроздова .....	127
<b>Ацетилирование лигнина системой "уксусная кислота - тионилхлорид - трифторуксусная кислота"</b> Д.Д. Ефрюшин .....	129
<b>Синтез солей дипиразолия – прекурсоров для синтеза N-гетероциклических дикарбенов</b> Л.В. Затонская.....	132
<b>Последовательный подход к синтезу антибактериальных средств</b> С.С. Ибраева, А.С. Бельгибаева, Н.М. Кубеев.....	134
<b>Синтез дегидро- <math>\alpha</math> -сантонина и механизм образования оксо-эфиров</b> А.Н. Искандеров, С.Б. Абеуова, А.Т. Омарова, А.Н. Искандеров	136

<b>Тозилатные соли диазония в некаталитической реакции Меервейна</b>	
Р.Г. Калинин.....	138
<b>Синтез пиридил трифторметансульфонатов через диазотирование аминопиридинов в пасте ДМСО</b>	
А.Ж. Касанова.....	140
<b>Получение пространственно-затрудненных дистирларенов</b>	
Я.О. Кириченко.....	141
<b>Ацилирование сульфатного лигнина о-аминобензойной кислотой</b>	
М.В. Клевцова, О.В. Радкина.....	143
<b>Синтез природного фенолгликозида гелицина и его производных</b>	
М.А. Ключенко.....	145
<b>Изучение гумусовых кислот натурального сапропеля</b>	
А.С. Подпругин, В.А. Коршиков.....	147
<b>Исследование взаимодействия арилдиазоний тетрафторборатных солей с фенилацетиленом меди в присутствии комплекса цинка</b>	
Н.В. Крахалева, М.А. Морозова.....	149
<b>Одностадийный метод получения амидов по Бекману в среде муравьиной кислоты</b>	
В.Ю.Куксёнок, В.В. Штрыкова.....	151
<b>Получение моно-бром-производных алканов с помощью фторгалогенатов щелочноземельных металлов</b>	
И.А. Курский, В.И. Соболев, В.Б. Радченко.....	153
<b>Исследование взаимодействия тетрафтороброматов Ва и К с органическими углеводородами</b>	
И.А. Курский, В.Б. Радченко, В.И. Соболев.....	155
<b>Синтез и идентификация лактида и гликолида</b>	
Д.Н. Лыткина, М.А. Поздняков, Е.В. Зенкова, В.В. Ботвин.....	157
<b>Молекулярная инженерия: дизайн и синтез новых производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана с потенциальным обезболивающим действием</b>	
А.Е. Малмакова, Е.Б. Толисбаев, Н.М. Молдалиев.....	159
<b>Получение иодфенилжирных кислот методом селективного иодирования монозамещенных аренов</b>	
О.В. Матвеева.....	161

<b>Синтез 7-замещенных производных кумаринов</b> Е.А. Махнёва, А.В. Липеева, Э.Э. Шульц .....	163
<b>Синтез иод-производных бензимидазола и бензоксазола</b> Т.Т.Х. Нгуен.....	166
<b>Новые ацилоксипроизводные 1-(2-этоксипиперидина</b> А.Ж. Отеш, С.И. Оспанова, Ф.М. Садырбаева, У.Б. Исаева .....	167
<b>Реакция никеля с йодбензолом в диметилформамиде</b> Т.С. Павлюк .....	169
<b>Синтез арил(гетарил)замещенных антралилатов по реакции Сузуки</b> Г.Р. Сабанкулова .....	171
<b>Фотохимия аддуктов, образованных органическими фотохромами и металлоорганическим каркасом</b> В.В. Семионова, С.А. Сапченко.....	174
<b>Синтез полифторированных по бензольному кольцу 2-хлорхинолинов и исследование их поведения в реакции с жидким аммиаком</b> А.Д. Сколяпова .....	176
<b>Химическая модификация дитиокарбаматных производных диэтиламинопропиламина</b> А. Слямова, С. Шамилова, А. Рапиков.....	177
<b>Исследование кинетики реакции конденсации анилина с нитробензолом в присутствии высокоосновных анионитов</b> Н.А. Смирнова, А.А. Чайкина.....	179
<b>Полный синтез природного фенолгликозида салицилоил-салицина и его аналога салицилоил-салирепина</b> Е.В. Степанова.....	181
<b>AuCl<sub>3</sub>-Катализируемое аминирование метилового эфира 14α-гидроксидигидроизопимаровой кислоты</b> М.А. Тимошенко .....	183
<b>Новые пиперидинсодержащие диалкилфосфонаты и потенциальные области их применения</b> А. Тушмаева, А.Ю. Ген, А.М. Нургожаева.....	185
<b>Синтез органических лигандов на основе аминокислотных кислот.</b> О.А. Фирстова.....	187

<b>Регенерация этилацетата и бутилацетата из маточника лактида</b> А.Л. Храмцова, И.А. Прохода, В.Н. Глотова .....	189
<b>Применение иодониевых солей в реакциях получения арилидоксолов</b> А.Э. Чаусова .....	191
<b>Новый, экономичный и безопасный метод синтеза N-пиридилацетамидов через диазотирование в пасте</b> А.А. Чудинов .....	193
<b>Перезтерефикация метилакрилата C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> спиртами с одновременной экстракцией выделяющегося метанола</b> И.А. Шерстобитов .....	195
<b>Рутениевые катализаторы метатезиса с шестичленным S-, N-хелатирующим лигандом</b> Н.М. Щеглова .....	197

### **Подсекция секции III.**

#### **Теоретические и прикладные аспекты фармации и биотехнологии химии**

<b>Изучение химического состава надземной части цикория</b> М.Б. Ахтаева, Г.Е. Азимбаева .....	199
<b>Избыточное ацилирование бета-аминопропиоамидоксимов в пиридине</b> Г.Т. Дюсембаева .....	201
<b>Исследование фенольных соединений растений рода <i>Helianthus tuberosus</i> L.</b> З. Ильясова .....	203
<b>Воздействие эфирного масла плодов борщевика рассеченного на условно-патогенные микроорганизмы</b> Н.С. Коростелева .....	204
<b>Исследование биохимических свойств растительных экстрактов</b> Ю.Ю. Лобова, И.А. Лутаева .....	206
<b>Химическое изучение состава цветков <i>Elaeagnus angustifolia</i></b> Н. Назиолла, Г.Е. Азимбаева, Б.М. Бутин .....	208

**Компонентный состав эфирных масел цветков**

***Helianthus tuberosus. L***

Айсара Наймангазы, Г.Е. Азимбаева, Б.М. Бутин ..... 212

**Сравнительное изолирование хлорамбуцила из крови**

М.Л. Столяров..... 218

**Определение асептического воздействия омического нагрева органических пищевых жидкостей в лабораторных условиях**

Н.В. Тихонов, И.Н. Тихонова..... 220

**3-(β-Аминоэтил)-5-замещенный фенил-1,2,4-оксадиазолы, как объекты изучения химической стабильности**

А.Б. Узакова, Г.Т. Дюсембаева ..... 222

**Культивирование в лабораторных условиях *Pseudomonas aeruginosa* для получения пиоцианина**

И.Ю. Хохлова ..... 223

**Изучение сорбционных свойств по отношению к некоторым тяжелым металлам азотсодержащих гетероциклов на основе гликолурила**

А.К. Шибаева, Е.Г. Черемпей, Е.К. Тайшибекова..... 225

**Иммобилизация фермента глюкозооксидазы методом инкапсулирования в бимодальную кремнесодержащую золь – гель матрицу**

М.В. Шорохов..... 227

**Исследование аминокислотного состава растений гармалы**

К. Шуиншинова..... 229

**Секция III.**

**Теоретические и прикладные аспекты физической и аналитической химии**

**Применение поверхностно активных веществ в тонкослойной хроматографии катионов металлов**

А.Ф. Абдулина..... 232

---

<b>Влияние природы пластификатора на селективность электродов на основе краун-эфиров, обратимых к катионам аминов различной степени замещенности</b> К.А. Андрончик, В.А. Назаров .....	233
<b>Вариации химического состава и типа микрокристаллизации слюны пациентов с ишемической болезнью сердца</b> В.И. Бердников .....	235
<b>Исследование оптических свойств лактобактерий</b> Е.В. Булычева, А.А. Кустова, О.А. Воронова .....	237
<b>Изучение кинетики процесса озонирования воды с медным катализатором</b> П.В. Быкова, К.А. Белова, М.И. Федотова, А.В. Шабалина .....	239
<b>Вольтамперометрическое определение гепарина в комплексе с красителем метиленовым голубым</b> Д.А. Вишенкова, Е.В. Дорожко .....	241
<b>Сорбционное извлечение платины (IV) и ряда неблагородных металлов при совместном присутствии функционализированным полисилоксаном</b> А.Я. Голуб, Р.В. Габдулгагирова .....	242
<b>Анализ вольтамперных кривых электроокисления бинарных электролитических осадков железо-мышьяк</b> Т.А. Данилова .....	245
<b>Косвенное определение холестерина в присутствии треххлористого железа методом вольтамперометрии</b> К.В. Дёрина, Е.В. Дорожко, К.А. Мичурина .....	248
<b>Эффективность концентрирования ионов <math>\text{Cu}^{2+}</math> и <math>\text{Co}^{2+}</math> из водно-солевых растворов на карбоксильном катионите КБ-125П в динамических условиях</b> В.В. Жаркова, К.А. Бектемирова .....	250
<b>Влияние используемого метода и условий определения на величину определяемых потенциометрических коэффициентов селективности</b> Е.А. Здрачек .....	252
<b>Исследование поведения платины в процессе электроокисления осадка индий-платина</b> И.Л. Климентенко .....	254

<b>Изменение антиоксидантной активности гуминовых и фульвокислот в процессе хранения</b>	
Т.А. Короткова, А.А. Аврамчик, С.Г. Маслов .....	257
<b>Определение суммарной активности антиоксидантов в сыворотке крови пациентов с заболеваниями неврологического характера</b>	
А.А. Кустова, Е.В. Булычева, О.А. Воронова .....	259
<b>Изучение деструкции нефти и нефтепродуктов углеводородокисляющими микроорганизмами</b>	
К.А. Леонов, А.П. Асташкина .....	261
<b>Исследование влияния рН раствора на состояние кремнекислоты с применением методов мембранного и ионообменного разделения</b>	
М.Г. Камбалина, И.С. Мазурова .....	263
<b>Применение твердофазной экстракции для определения йодидов в моче методом потенциометрии</b>	
Е.В. Васильева, С.А. Безрукова, И.О. Максимчук, О.С. Жаркова .....	265
<b>Действие поверхностно активных веществ на характеристики разделения рутина в модельной смеси флавоноидов методом тонкослойной хроматографии</b>	
Ю. В. Мельник .....	267
<b>Оценка фазового состава электролитического осадка ртуть-родий</b>	
А.А. Нестеров .....	268
<b>Новые подходы к определению никеля методом вольтамперометрии</b>	
В.И. Дерябина, Т.В. Акользина, Г. Нохойжав .....	270
<b>Каталитическая активность медьсодержащих сложных фосфатов и оксидов в реакциях превращения изобутанола</b>	
С.Г. Оганян .....	272
<b>Сорбция ионов <math>As^{5+}</math>, <math>Cr^{6+}</math>, <math>Ni^{2+}</math> из водных растворов на поверхности оксигидроксида алюминия</b>	
Е.С. Огородникова, Н.С. Медведева .....	274
<b>Вольтамперометрическое определение рения</b>	
Ю.А. Оськина .....	276
<b>Оценка фазового состава электролитического осадка таллий-родий</b>	
Е.Г. Пакриева .....	278

---

<b>Применение ди-н-октил сульфида в качестве экстрагента при определении содержания золота в рудах</b> С.М. Панова, А.Н. Кряжов.....	280
<b>Электрохимические свойства коэнзима Q10 на стеклоглеродном электроде</b> Е.В. Петрова, О.А. Воронова.....	281
<b>Определение микроколичеств редкоземельных элементов в сланцах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой</b> А.С. Подпругин.....	283
<b>Формирование металлических фаз палладия и платины на углеродных носителях в автоклавных условиях</b> Д.П. Полонянкина, Р.В. Борисов.....	285
<b>Колориметрический сенсор на основе полиметакрилатной матрицы с иммобилизованными наночастицами серебра</b> Е.И. Резван .....	287
<b>Вольтамперометрическое исследование дибромид бис-(2,6-диизопропилфенил)диазобутадиен-1,4 никеля в среде ацетонитрила</b> Е.Ф. Сагитова, С.К. Петровский, Н.С. Гуринович.....	289
<b>Изучение механизма фотоионизации фенола в водных растворах методом лазерного импульсного фотолиза</b> В.А. Саломатова.....	290
<b>Зависимость физико-химических свойств пиррометеновых красителей от метода оптимизации геометрической структуры молекул</b> А.Н. Синельников.....	292
<b>Исследование процесса биодеструкции полимолочной кислоты микроорганизмами</b> А.Ю. Тамурко, А.П. Асташкина.....	294
<b>Исследование вольтамперометрического поведения тяжелых металлов на нетоксичных модифицированных углеродсодержащих электродах</b> И.О. Максимчук, Ю.Н. Тишкина .....	296
<b>Исследование поверхности графитового электрода с осадком индия и платины</b> Э.М. Устинова.....	299

**Современные методы определения пищевых красителей в  
продуктах питания**

О.Н. Левченко, Ю.С. Широковская, Е.А. Домуховская..... 301

**Исследование кинетических закономерностей реакции меди  
с йодом в диметилформамиде**

М.В. Шорохов..... 303

**Фотохимия фульвокислоты в водных растворах**

М.П. Юркова..... 305

## Авторский указатель

---

---

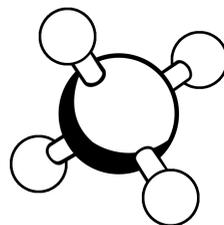
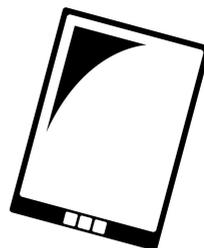
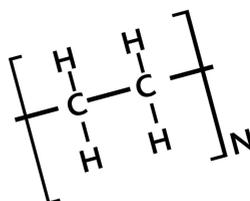
- Абдулина А. Ф. 232  
Абдуллин И. Ш. 122  
Абеуова С. Б. 136  
Абсаг З. Б. 106  
Аврамчик А. А. 257  
Адыкаева А. В. 3  
Азимбаева Г. Е. 199, 208, 212  
Акользина Т. В. 270  
Алпацкий Д. Г. 5  
Аманжан Э. 7  
Ан В. В. 38  
Андрончик К. А. 233  
Артемкина И. М. 13  
Асташкина А. П. 261, 294  
Ахтаева М. Б. 199  
Ашеева А. А. 7  
Балмашнов М. А. 9, 24  
Балташ Д. С. 7  
Безрукова С. А. 265  
Бектемирова К. А. 250  
Белова К. А. 239  
Бельгибаева А. С. 134  
Бердников В. И. 235  
Беренда А. В. 11  
Берселева М. Ю. 122  
Борисов Р. В. 285  
Ботвин В. В. 157  
Бульчева Е. В. 237, 259  
Бурдыкин Д. А. 13  
Бутин Б. М. 208, 212  
Быкова П. В. 239  
Вакунова М. С. 22  
Васильева Е. В. 265  
Вахрамеева Н. В. 15  
Вишенкова Д. А. 241  
Володина О. В. 75  
Воронова О. А. 259  
Воронова О. А. 237, 281  
Габдулкагирова Р. В. 242  
Глотова В. Н. 189  
Голованова О. А. 98  
Головкова В. А. 111  
Головнина И. В. 17  
Голуб А. Я. 242  
Голубева О. А. 44  
Горлушко Д. А. 9  
Готовцева Е. Ю. 124  
Грязнова Е. Н. 115  
Гуринович Н. С. 19, 289  
Гусельникова О. А. 126  
Данилова Т. А. 245  
Дёрина К. В. 248  
Дерябина В. И. 270  
Джумамухамедов Д. Ш. 28  
Диденко Т. А. 22  
Долинина А. С. 9, 24  
Домуховская Е. А. 301  
Дорожко Е. В. 241, 248  
Дроздова А. А. 127  
Душкина М. А. 26  
Дюсекеева А. Т. 42, 96  
Дюсембаева Г. Т. 201, 222  
Ежов А. М. 53  
Епифанцева А. В. 30  
Ерузин А. А. 94  
Ефрюшин Д. Д. 129  
Этем К.Б. 7  
Жаркова В. В. 250  
Жаркова О. С. 265  
Житнок С. В. 32  
Жук И. В. 34  
Залилеев М. Ш. 81  
Затонская Л. В. 132  
Захарова А. Ю. 36  
Здрачек Е. А. 252  
Зенкова Е. В. 157  
Зорин А. О. 75  
Ибраева С. С. 134  
Ивлев С. И. 111  
Ильсова З. 203

- Иртегов Ю. А. 38  
Исаева У. Б. 167  
Искандеров А. Н. 136  
Кайсаров В. В. 40  
Калдыбаева Ж. С. 42  
Калинин Р. Г. 138  
Калмыков А. Г. 64  
Камбалина М. Г. 263  
Канафина С. Б. 42  
Капустин Ф. Л. 84  
Караев А. М. 89  
Касанова А. Ж. 140  
Кездикбаева А. Т. 42, 96  
Кириченко Я. О. 141  
Клевцова М. В. 143  
Клёсова А. И. 44  
Климентенко И. Л. 254  
Ключенко М. А. 145  
Ковязина А. Е. 46  
Козлова И. В. 48  
Кокибасова Г. Т. 96  
Колбасюк Ю. А. 50  
Коробкова М. Г. 51  
Коростелева Н. С. 204  
Короткова Т. А. 257  
Коршиков В. А. 147  
Крахалева Н. В. 149  
Крупко И. В. 53  
Кряжов А. Н. 280  
Кубеев Н. М. 134  
Куксёнок В. Ю. 151  
Култыгина Т. В. 55  
Курский И. А. 58, 78, 80, 153, 155  
Кустова А. А. 237, 259  
Лебедева Е. Ю. 60  
Левченко О. Н. 301  
Лежнина М. И. 62  
Лемешев Д. О. 64  
Леонов К. А. 261  
Липеева А. В. 163  
Лобова Ю. Ю. 206  
Лутаева И. А. 206  
Лутфуллина Г. Г. 122  
Лыткина Д. Н. 157  
Лясова А. Е. 66  
Мазурова И. С. 263  
Май До Тхюи, 55  
Макаркина Ю. В. 64  
Макаров Е. М. 40, 67  
Макаров Н. А. 13, 32  
Максимчук И. О. 265, 296  
Маланова Н. В. 113  
Малмакова А. Е. 159  
Мамраева К. М. 96  
Маслов С. Г. 257  
Матвеева О. В. 161  
Махатова Н. А. 7  
Махнёва Е. А. 163  
Мачехина К. И. 51  
Медведева Н. С. 274  
Мельник Е. В. 69  
Мельник Ю. В. 267  
Митусова А. В. 71  
Мичурина К. А. 248  
Молдалиев Н. М. 159  
Морозова М. А. 149  
Мустафин Е. С. 106  
Назаров В. А. 233  
Назарова А. И. 73  
Назиолла Н. 208  
Наймангазы А. 212  
Нгуен Т.Т.Х. 166  
Нестеров А. А. 268  
Нохойжав Г. 270  
Нургожаева А. М. 185  
Оганян С. Г. 272  
Огородникова Е. С. 274  
Огурцов К. А. 94  
Олчонова С. Ю. 15  
Омарова А. Т. 136  
Оспанова С. И. 167

- Оськина Ю. А. 276  
Отеш А. Ж. 167  
Павлюк Т. С. 169  
Пакриева Е. Г. 278  
Панова С. М. 280  
Паньшева О. Н. 75  
Парамонова О. Л. 104  
Пастухов А. А. 58, 78, 80  
Петрова Е. В. 281  
Петровский С. К. 19, 289  
Подоплелов Е. В. 81  
Подпругин А. С. 147, 283  
Поздняков М. А. 157  
Полищук Е. С. 75  
Полонянкина Д. П. 285  
Полторанина А. П. 100  
Помазкин Е. П. 84  
Постникова А. Н. 86  
Проскурдин Д. В. 88  
Проскурдина О. А. 88  
Прохода И. А. 189  
Пудов А. М. 106  
Радкина О. В. 143  
Радченко В. Б. 153, 155  
Рапиков А. 177  
Рассказова Л. А. 34  
Резван Е. И. 287  
Рзаев Б. З. 89  
Рзаева А. Б. 89  
Рыбалко И. В. 92  
Сабанкулова Г. Р. 171  
Савина И. В. 94  
Сагитова Е. Ф. 289  
Садырбаева Ф. М. 167  
Саломатова В. А. 290  
Сальжанова А. 96  
Самченко С. В. 5, 40, 48, 67  
Сапченко С. А. 174  
Сарсенбаева Л. А. 42  
Селюнина Л. А. 75, 94  
Семионова В. В. 174  
Синельников А. Н. 292  
Сколяпова А. Д. 176  
Слямова А. 177  
Смирнова Н. А. 179  
Смольянова И. С. 64  
Соболев В. И. 58, 78, 80, 153, 155  
Солодянкина А. А. 98  
Спиридонова А. М. 84  
Степанова Е. В. 181  
Столяров М. Л. 218  
Стрельцова А. А. 100  
Сухушина А. В. 102  
Тайшибекова Е. К. 225  
Тамурко А. Ю. 294  
Тен А. Ю. 185  
Тимофеева Е. В. 17  
Тимошенко М. А. 183  
Тихонов Н. В. 220  
Тихонова И. Н. 220  
Тишкина Ю. Н. 296  
Толисбаев Е. Б. 159  
Точилова И. С. 104  
Тусипбаев Н. Е. 106  
Тушмаева А. 185  
Узакова А. Б. 222  
Усольцева Н. В. 9, 24, 108  
Устинова Э. М. 299  
Федотова М. И. 239  
Фирстова О. А. 187  
Хабибулин Ш. А. 110  
Хамлова А. В. 111  
Хиеу Н. М. 113  
Хохлова И. Ю. 223  
Храмцова А. Л. 189  
Цхе А. А. 115  
Чайкина А. А. 179  
Чаусова А. Э. 191  
Черемпей Е. Г. 225  
Черкасов С. О. 117  
Чудинов А. А. 193

Шабалина А. В. 239  
Шакеев С. С. 7  
Шамилова С. 177  
Шарипова З. М. 42, 96  
Шевченко А. А. 119  
Шерстобитов И. А. 195  
Шиббаева А. К. 225  
Широковская Ю. С. 301  
Шорохов М. В. 227, 303

Штрыкова В. В. 151  
Шуиншинова К. 229  
Щеглова Н. М. 197  
Щербаков П. С. 11  
Щульц Э. Э. 163  
Юркова М. П. 305  
Ягафарова А. А. 122  
Якушева Ю. С. 15  
Яровая О. В. 64



Министерство образования и науки РФ  
Томский политехнический университет

Институт природных ресурсов  
Институт физики высоких технологий  
Физико-технический институт