



1797

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. А. И. ГЕРЦЕНА

РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ИМ. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА
(САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ XXI ВЕКА

Сборник материалов V Всероссийской студенческой конференции
с международным участием, посвященной Международному году
Периодической таблицы химических элементов

25-29 марта 2019 года
Санкт-Петербург



HERZEN

**РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. А. И. ГЕРЦЕНА**

**РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ИМ. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА
(САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ)**

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ XXI ВЕКА

**Сборник материалов V Всероссийской студенческой
конференции с международным участием, посвященной
Международному году Периодической таблицы химических
элементов**

Санкт-Петербург

Издательство РГПУ им. А. И. Герцена

2019

ББК 24
Х46

Химия и химическое образование XXI века: сборник материалов V Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной Международному году Периодической таблицы химических элементов / Отв. ред.: С.В. Макаренко, Е.И. Исаева, Р.И. Байчурин. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2019. – 201 с.

В сборнике представлены материалы докладов V Всероссийской студенческой конференции с международным участием «Химия и химическое образование XXI века по следующим направлениям: органическая, биологическая, фармацевтическая и медицинская химия; неорганическая, физическая химия и нанохимия; аналитическая и экологическая химия; химическое образование и учебно-исследовательская работа школьников.

ISBN 978-5-8064-2680-3

© Коллектив авторов, 2019

Организационный комитет конференции:

Председатель

Богданов Сергей Игоревич ректор РГПУ им. А. И. Герцена, доктор филологических наук, профессор, член-корреспондент Российской академии образования

Заместитель председателя:

Макаренко Сергей Валентинович декан факультета химии РГПУ им. А. И. Герцена, доктор химических наук

Ответственный секретарь оргкомитета:

Исаева Екатерина Игоревна к.х.н., доцент кафедры неорганической химии РГПУ им. А. И. Герцена

Состав оргкомитета:

Байчурин Руслан Измаилович к.х.н., доцент кафедры органической химии РГПУ им. А. И. Герцена

Борисов Алексей Николаевич к.х.н., доцент кафедры неорганической химии РГПУ им. А. И. Герцена

Ефимова Татьяна Петровна к.х.н., доцент кафедры органической химии РГПУ им. А. И. Герцена, заместитель декана по учебной работе

Злотников Эдуард Григорьевич к.х.н., доцент кафедры химического и экологического образования РГПУ им. А. И. Герцена

Остроглядов Евгений Сергеевич к.х.н., доцент кафедры органической химии РГПУ им. А. И. Герцена

Каледина Нина Васильевна заведующий учебными лабораториями кафедры органической химии РГПУ им. А. И. Герцена

Копылова Вера Алексеевна заведующий учебными лабораториями кафедры органической химии РГПУ им. А. И. Герцена

Рублева Светлана Евгеньевна заведующий учебными лабораториями кафедры химического и экологического образования РГПУ им. А. И. Герцена

Пелипко Василий Васильевич обучающийся 4 курса аспирантуры кафедры органической химии РГПУ им. А. И. Герцена

Иванова Мария Петровна обучающаяся 1 курса магистратуры факультета химии РГПУ им. А. И. Герцена

Комарова Ольга Валерьевна обучающаяся 1 курса магистратуры факультета химии РГПУ им. А. И. Герцена

Ляпина Юлия Сергеевна обучающаяся 1 курса магистратуры факультета химии РГПУ им. А. И. Герцена

Холматов Александр Рустамович обучающийся 3 курса бакалавриата факультета химии РГПУ им. А. И. Герцена

Программный комитет конференции

Бойцова Татьяна Борисовна	д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии РГПУ им. А. И. Герцена
Гусаров Виктор Владимирович	д.х.н., профессор, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой физико-химического конструирования функциональных материалов СПбГТИ (ТУ)
Ефремова Ирина Евгеньевна	д.х.н., профессор кафедры органической химии РГПУ им. А. И. Герцена, почётный работник высшего профессионального образования РФ
Калмыков Степан Николаевич	д.х.н., исполняющий обязанности декана Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, член-корреспондент РАН, профессор
Коган Вадим Ефимович	д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей химии СПГУ (Горного университета)
Макаренко Сергей Валентинович	декан факультета химии РГПУ им. А. И. Герцена, доктор химических наук
Маркин Алексей Владимирович	д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии химического факультета Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского
Литвинов Игорь Анатольевич	д.х.н., г.н.с. лаборатории дифракционных методов исследования Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
Медведев Юрий Николаевич	к.х.н., профессор кафедры неорганической химии и методики преподавания химии Московского педагогического государственного университета
Пак Вячеслав Николаевич	д.х.н., ведущий научный сотрудник НИИ физики РГПУ им. А. И. Герцена
Роговая Ольга Геннадьевна	д.п.н., к.х.н., профессор, заведующий кафедрой химического и экологического образования РГПУ им. А. И. Герцена
Тимонов Александр Михайлович	д.х.н., профессор кафедры неорганической химии РГПУ им. А. И. Герцена

Содержание

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Ивкин Д.Ю.

Надлежащая лабораторная практика как инструмент повышения достоверности и качества доклинических исследований..... 15

Литвинов И.А.

Кристаллохимия функционально замещённых циклических фосфинов..... 17

Маркин А.В.

Термодинамика углеродных наноструктур 20

СЕКЦИЯ 1. ОРГАНИЧЕСКАЯ, БИОЛОГИЧЕСКАЯ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Адюков И.С., Кулыгин М.Ю., Пелипко В.В., Макаренко С.В.

Взаимодействие алкил-3-нитроакрилатов с семикарбазидом 23

Барышев Б.Н., Калашник И.Н., Дяченко В.Д.

Пиррол-2-карбальдегид в синтезе производных тиазола, тетрагидропиридина и пиперидина 24

Белоглазова Д.А., Сорокин С.С., Шамцян М.М.

Фибринолитическая активность высшего гриба р. *Coprinus* 25

Васина В.В., Анварова Э.О., Буджиашвили А.В., Сараева Т.А., Дяченко В.Д.

Мультикомпонентный синтез тетрагидроиндолизинов 26

Веденеева Е.А., Исмагилова Р.Р., Чачков Д.В., Верещагина Я.А.

Механизм реакций 1-замещенных атранов с нуклеофильными реагентами 27

Горкина Т.Е., Иркова А.С., Суставова Т.А., Липин В.А.

Конформационное состояние макромолекулы амфотерного флокулянта 28

Гринцевич С.А.

Использование имидазолинов, конденсированных с diazepиновым фрагментом в синтезе циклов средних размеров 29

Ефимова А.С., Кутасевич А.В., Митянов В.С., Сизоненко М.Н.

Взаимодействие 2-незамещенных *N*-оксидов имидазолов с альдегидами и нитрилами 30

Евсеева А.В., Яковлев А.А., Низамов И.Д., Никитин Е.Н., Низамов И.С.

Синтез теракисдитиофосфоновых кислот и их солей 31

Зеленская В.С., Байчурин Р.И., Абоскалова Н.И.

Нитроацетонитрил в реакциях с енкетонами 32

Иванова М.П., Богдашина М.Н., Ефимова Т.П., Новикова Т.А.

Взаимодействие изатинов с 1-амино-2-нитрогуанидином..... 34

Иванова М.П., Ефимова Т.П., Новикова Т.А.

Взаимодействие 5-бромизатина с 1-амино-2-нитрогуанидином с участием α -карбонильной группы..... 36

Карцев Д.Д., Егоров Д.М., Питерская Ю.Л., Догадина А.В.

Новое направление в реакциях хлорэтинфосфонатов с имидазол-2-тионами и бензимидазол-2-тионом в присутствии основных агентов 37

Каскевич К.И., Егоров Д.М., Догадина А.В.

Особенности взаимодействия хлорэтинфосфоната с 5-, 6-замещенными 2-тиоурацилами 38

Комарова О.В., Байчурин Р.И.

Взаимодействие 1-бензоил-1-нитро-4-фенил-1,3-бутадиена с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном..... 39

<u>Комиссаров В.О., Яковлев И.П., Чернов Н.М., Ксенофонтова Г.В.</u> Подходы к синтезу 2-арилзамещенных пирано[4,3- <i>E</i>][1,3]оксазин-5,7-дионов. выбор растворителя	40
<u>Кравченко А.В., Рябинин А.Е.</u> Синтез, строение и свойства новых представителей нитросульфодиенов ряда тиолен-1,1-диоксида.....	42
<u>Крюкова П.С., Черепанов И.С.</u> Синтез, строение и свойства продуктов карбонизации в системах углеводов-ариламин	44
<u>Кузнецова А.А., Исмагилова Р.Р., Чачков Д.В., Малышева С.Ф., Куимов В.А., Верещагина Я.А.</u> Конформационный анализ три(1-нафтил)фосфина и его халькогенидов	46
<u>Куприянова Д.Н., Мухина Е.С.</u> Исследование активности каталазы слюны при психоэмоциональном стрессе.....	47
<u>Курицына М.А., Пелипко В.В., Пилипенко И.А., Макаренко С.В.</u> Синтез этил-3-нитро-3-хлоракрилата.....	49
<u>Лаврова А.В., Грецкая Н.М., Акимов М.Г., Мингазов Э.Р., Безуглов В.В.</u> Синтез новых функционализированных аналогов ингибитора обратного захвата дофамина GBR12909.....	50
<u>Леоненко В.Е., Большакова М.В., Раджапова А., Чекалов А.П., Кривчун М.Н., Егоров Д.М.</u> Исследование продуктов реакции Биджинелли.....	52
<u>Леонтьева Е.М., Городничева Н.В., Мохова К.Р., Васильева О.С., Остроглядов Е.С.</u> Гидразиды 4-арил-2-(2-пирролидон-1-ил)уксусных кислот в реакциях с ацетилацетоном	53
<u>Макарова А.А., Ефремова Е.М.</u> Регио- и стереоселективность взаимодействия нитронов с циклическими алленами	54
<u>Мичуров Д.А., Колосова О.Ю., Лозинский В.И.</u> Свойства криогелей поливинилового спирта, сформированных в среде диметилсульфоксида.....	55
<u>Новиков И.И., Аккуратов А.В., Трошин П.А.</u> Получение сопряженного полимера TQ1 по реакции прямого гетероариллирования и исследование его в органических солнечных батареях.....	57
<u>Новикова В.О., Дяченко В.Д.</u> Функционализированные фенолы – СН-кислотные компоненты в многокомпонентном синтезе гетероциклов.....	59
<u>Осипова О.С., Крыгина Д.М., Шманёва Н.Т., Павлюкова Ю.Н., Островский В.А.</u> Триэтирование NH-незамещенного 5-винилтетразола	60
<u>Павченко М.М., Пелипко В.В., Байчурин Р.И., Макаренко С.В.</u> Применение метода спектроскопии ЯМР для определения строения нитросоединений с одним или несколькими асимметрическими атомами углерода	61
<u>Петренко К.В., Рылкина М.В., Шарипова А.Г.</u> Исследование износостойкости литьевых полиуретанов	63
<u>Петрова А.С., Зайцев А.В., Ольшевская В.А., Татарский В.В., Андреев Я.А., Калинина Е.В., Штиль А.А.</u> Новое модифицированное производное хлорина как противоопухолевый фотосенсибилизатор и антиоксидантные механизмы в клетках аденокарциномы яичника, резистентных к цисплатину.	64
<u>Петрова Ю.А., Баржиева И.С., Суставова Т.А., Липин В.А.</u> Влияние pH среды на процесс набухания полиамфолитного гидрогеля.....	66
<u>Петросян А.А., Крылов А.С., Питерская Ю.Л., Догадина А.В.</u> Особенности взаимодействия хлорэтинофосфонатов с 2-гидразинилхинолином	67

<u>Подрезова А.Г., Кутасевич А.В., Митянов В.С.</u> Синтез новых N-оксидов оксазолов	68
<u>Рахимова Д.И., Тимушев И.Д., Низамов И.Д., Никитин Е.Н., Низамов И.С.</u> Синтез циклических дитиофосфорных кислот и их хиральных солей на основе цинхоновых алкалоидов	69
<u>Рябинин А.Е., Ефремова И.Е., Кравченко А.В.</u> Новый метод синтеза бензилиденнитроотиоленидиоксидов.....	70
<u>Сергеев В.Д., Байчурин Р.И.</u> Синтез и строение карбонилсодержащих 4-(гет)арил-1-нитро-1,3-бутадиенов	71
<u>Сиражетдинова Н.С., Клименко Л.С., Савельев В.А., Шульц Э.Э.</u> Синтез арил(гетарил)замещенных 1-гидроксиантрахинонов по реакции Сузуки.....	73
<u>Солодникова А.О., Городничева Н.В., Остроглядоев Е.С., Васильева О.С.</u> Реакции 4-гет(арил)-2-пирролидон-3-карбогидразидов с ароматическими альдегидами ...	74
<u>Супонин Е.С., Анисимова Н.А.</u> Взаимодействие дифенилфосфиноксида с циклическими основаниями Шиффа	75
<u>Суставова Т.А., Липин В.А., Евдокимов А.Н.</u> Амфотерный флокулянт на основе акриловой кислоты и этилендиамина	76
<u>Тетерина П.С., Сироткина Е.В., Ефремова М.М.</u> Исследование взаимодействия нитронов с N-арилитаконимидами и последующих превращений циклоаддуктов	77
<u>Титова И.И.</u> Усовершенствование способа химической обработки политетрафторэтилена.....	78
<u>Точинов А.В., Мельникова М.Н., Анисимова Н.А.</u> Взаимодействие бетулина и аллобетулина с метансульфохлоридом	80
<u>Фасхетдинов Р.Ф., Никитин Е.Н., Шуматбаев Г.Г., Теренжев Д.А., Синяшин К.О.</u> Новые α -аминофосфонаты на основе неонилфосфитов и их антикоррозионная активность	82
<u>Фасхутдинов Р.И., Ильин А.В., Салин А.В., Галкин В.И.</u> Бисприсоединение гидрофосфорильных соединений к электрон-дефицитным алкинам ...	83
<u>Чернов И.С., Попчук М.В., Егоров Д.М., Догадина А.В.</u> Особенности взаимодействия хлорэтинфосфонатов с 4-замещенными тиосемикарбазидами	84
<u>Чигорина Т.М., Егоров Д.И.</u> Синтез азометинов на основе двухатомных пространственно-затрудненных фенолов	85
<u>Якимов В.Ю., Белов Т.Г., Низамов И.Д., Никитин Е.Н., Низамов И.С.</u> Хиральные соли бисдитиофосфоновых кислот на основе хинина.....	86
<u>Яковлева А.Е., Дяченко И.В.</u> Трехкомпонентный синтез алицикло[b]аннелированных 2-дицианометиленипиридинов и их региоселективное алкилирование	87

СЕКЦИЯ 2. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ, ФИЗИЧЕСКАЯ И НАНОХИМИЯ

<u>Азарцова В.В., Павлова Е.А., Субботин Д.И.</u> Влияние вида топлива на состав и свойства продуктов растворного горения при синтезе наноразмерного оксида алюминия	89
<u>Алабушева В.С., Черемисина О.В., Пономарева М.А.</u> Извлечение анионных комплексов лантана ионнообменным способом на анионите D-403.....	90
<u>Алиакберова Э.Р., Джевага Н.В.</u> Извлечение редкоземельных элементов из отходов техногенного производства как один из способов улучшения экологической ситуации	92

<u>Алферова Д.А., Сергеев В.В., Черемисина О.В</u> Исследование влияния концентрации экстрагента и реэкстрагента на процесс концентрирования редкоземельных элементов тяжелой группы из растворов фосфорной кислоты	94
<u>Бабаева Б.А., Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Мамедова А.З., Агаева С.И.</u> Каталитические свойства Н-пентасилов в превращении этанола	95
<u>Быкова Н.А., Рылкина М.В.</u> Исследование влияния температуры и рН на пассивацию латуни ЛС59-1 в водных средах.....	96
<u>Волков А.А., Горбунова В.В., Исаева Е.И.</u> Каталитическая активность гетероструктур CeO ₂ /Pd в процессе окисления сажи	97
<u>Волкова М.Г., Баян Е.М.</u> Термическая стабилизация анатаза ионами Zn ²⁺	99
<u>Година Е.П., Субботин Д.И.</u> Риформинг природного газа углекислотной плазмой	100
<u>Гурьев Н.В., Исаева Е.И.</u> Влияние природы спиртов на фотоиницированное формирование наночастиц золота ..	101
<u>Гуцалова А.А., Лыткина Д.Н., Курзина И.А.</u> Получение и исследование прочности биосовместимых композитов на основе гидроксипатита и биоразлагаемых полимеров.....	103
<u>Дерягина Т.В., Рылкина М.В.</u> Особенности пассивации латуни Л63 при повышенных температурах в водных средах .	105
<u>Петрова И.И., Липин В.А., Софронова Е.Д., Добош А.Ю.</u> Хлор в товарной беленой целлюлозе и ее качественные характеристики	106
<u>Дорожко В.А., Афонин М.А.</u> Исследование колебательной экстракции в системе PrCl ₃ – NdCl ₃ – H ₂ O – P ₅ O ₇ – ТБФ – ISOPAR-L.....	107
<u>Еникеева М.О., Проскурина О.В.</u> Синтез и исследование твердого раствора La _{0,95} Gd _{0,05} PO ₄	109
<u>Затула Е.С., Черемисина О.В., Понамарева М.А., Сагдиев В.Н.</u> Термодинамика химических превращений гидроксогаллат-ионов в твердой фазе ионообменной смолы.....	111
<u>Иванов А.А., Мартинсон К.Д.</u> влияние Bi ₂ O ₃ на магнитные параметры СВЧ-керамики на базе LiZnMn ферритов, полученных методом растворного горения.....	113
<u>Кашурин Р.Р.</u> Влияние минеральных наполнителей на свойства огнезащитного полимерного материала	114
<u>Олейник И.Л., Кожина М.А., Кузнецова А.П.</u> Исследование растворимости фосфата церия в карбонатах аммония и щелочных металлов	116
<u>Кондрашкова И.С., Мартинсон К.Д.</u> Влияние условий глицин-нитратного горения на формирование, структуру и морфологию LiZnMn ферритов	118
<u>Коржов А.Н., Лоза С.А., Романюк Н.А., Дмитриева К.С., Бондаренко И.Д., Заболоцкий В.И.</u> Переработка стоков металлургических предприятий электрохимическим методом.....	119
<u>Костеникова А.С., Баян Е.М.</u> Изучение фазового состава и морфологии наноразмерных материалов на основе диоксида титана, синтезированных гидротермальным методом	120

<u>Ласурия В.В., Борисов А.Н., Бойцова Т.Б., Ардашева Л.П.</u> Флуоресценция комплекса Zn(II) с <i>N,N'</i> -бис(5-хлорсалицилиден)-1,4- бутилендиамином.....	121
<u>Лебедева А.С., Собянина Д.О., Коган В.Е.</u> Кинетика нефтепоглощения сорбентами на основе фосфатных стекол.....	123
<u>Ложкина Д.А., Астрова Е.В.</u> Высокотемпературное спекание нанопорошка кремния.....	125
<u>Ломакин М.С., Проскурина О.В.</u> Получение и идентификация соединений в системе $\text{V}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по линии разреза $\text{V}_2\text{WO}_6\text{-Fe}_2\text{WO}_6$	126
<u>Лукьянцева Е.С., Федоров А.Т., Сергеев В.В.</u> Исследование процесса извлечения индивидуальных соединений тяжелой группы редкоземельных металлов из растворов переработки апатитового концентрата.....	128
<u>Ляпина Ю.С., Исаева Е.И., Стожаров В.М.</u> Фотохимический синтез наноразмерных гетероструктур ZnO/Au	129
<u>Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Мирзалиева С.Э., Исмаилова С.Б., Ганбарова Э.А., Ибрагимова Р.Р.</u> Превращение природного газа на высококремнеземном цеолите типа ZSM-5, модифицированном.....	131
<u>Мирзалиева С.Э., Мамедова А.З., Ахмедова Н.Ф., Мамедов С.Э.</u> Изомеризация газоконденсата на биеоолитном катализаторе, содержащем платину	132
<u>Назарова А.М., Волков А.А., Горбунова В.В., Исаева Е.И.</u> Синтез и свойства наноразмерного палладия	133
<u>Орлова К.В., Демьянцева Е.Ю.</u> Разработка композиции для повышения жиростойкости целлюлозных материалов.....	134
<u>Пастухов В.И., Шундрин Л.А., Рокенбауэр А., Марк С.Р.</u> Структурно-динамическая нежесткость и окислительно-восстановительные свойства β -фосфорилированных нитроксильных радикалов.....	136
<u>Пастухов В.И., Иртегова И.Г., Оськина И.А., Шундрин Л.А.</u> Электрохимическое восстановление ряда модифицированных тиоксантенонов.....	138
<u>Пестов М.А., Шитец А.М.</u> Пути совершенствования катализаторов риформинга, содержащих платину.....	139
<u>Прманова Ж.К., Демьянцева Е.Ю.</u> Влияние неиногенного ПАВ на поверхностную активность таллового масла из хвойных пород древесины.....	140
<u>Соколова Н.Д., Фишер А.И.</u> Строение смешанновалентного бензоатного комплекса кобальта с остовом $\text{Co}_8\text{O}_4(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_{12}$	142
<u>Строкова Я.А., Голосова А.С., Клименко Н.Н.</u> Высокоплотные материалы строительного назначения на основе щелочеактивированного доменного шлака	143
<u>Тарутин А.П., Лягаева Ю.Г., Медведев Д.А.</u> Влияние анионного допирования на функциональные свойства никелата неодима	145
<u>Тарутина Л.Р., Лягаева Ю.Г., Данилов Н.А., Медведев Д.А.</u> Влияние допирования железом на функциональные свойства материалов на основе $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_3$	147
<u>Тимчук А.В., Проскурина О.В.</u> Синтез VVO_4 и исследование фазовых переходов в системе $\text{VVO}_4\text{-VFeO}_3$	148
<u>Игнатович А.С., Хисматуллин Р.Р.</u> Спектрофотметрические методы анализа рения для обнаружения кинетических и термодинамических характеристик сорбентов	149

<u>Цветкова О.И.</u> Синтез и исследование комплексных соединений кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с N,N-диметилбигуанидом	151
<u>Цвинкинберг В.А., Толкачева А.С., Пикалова Е.Ю.</u> Исследование свойств твердых растворов на основе никелата лантана $La_{2-x}Gd_xNiO_{4\pm\delta}$...	152
<u>Целиков В.В., Навоян А.С., Жадовский И.Т.</u> Изучение сорбционных свойств гидрокарбоалюмината кальция в щелочных растворах шестивалентного хрома	154
<u>Щербашина А.В., Коскин А.П.</u> Создание теплопроводной жидкости на основе суспензии наноксидов ZnO	155

СЕКЦИЯ 3. АНАЛИТИЧЕСКАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<u>Белова Т.И., Лоханина С.Ю., Трубачева Л.В.</u> Определение ряда переходных металлов физико-химическими и физическими методами в природных водах с использованием образцов для контроля	158
<u>Варламова А.А., Никольский В.М.</u> Модификация антидотных композиций, типа альбит, с целью оптимизации их состава .	160
<u>Васильев В.С., Ельчищева Ю.Б.</u> Изучение физико-химических свойств N-тридеcanoил-N'-метансульфонилгидразина и процессов комплексообразования с ионами Cu(II) в аммиачных средах	161
<u>Зеленская В.С., Шалыгина С., Байчурин Р.И.</u> Установление строения продуктов конденсации (гет)ароматических альдегидов с ацетоном с использованием спектроскопии ЯМР	162
<u>Зубричева Д.В., Ластовка А.В., Фадеева В.П.</u> Определение содержания примесей металлов в лекарственных субстанциях методом атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой.....	164
<u>Костицына Е.Д., Трубачева Л.В., Лоханина С.Ю.</u> Ингибиторы солеотложения в нефтедобывающей промышленности	166
<u>Кузнецова А.А., Щеглова А.А.</u> Содержание железа в образцах природной и водопроводной воды в городе Твери.....	168
<u>Макарова А.И., Трубачева Л.В., Лоханина С.Ю.</u> Создание нативных образцов почв и установление их метрологических характеристик .	169
<u>Обухова А.В., Отмахов В.И.</u> Элементный состав волос как биогеохимический индикатор экологической обстановки города Томска.....	171
<u>Раянова И.И., Чернова С.П.</u> Влияние комплексонов фосфонового ряда на солеобразование карбоната кальция при добыче нефти	173
<u>Сокрутенко А.С., Калиновский А.Е.</u> Обезвреживание токсичных веществ на установке вибрационного горения	174
<u>Шляхтина А.С., Матус Е.В., Сухова О.Б., Керженцев М.А.</u> Разработка Ni-Ce-O-материалов для экологически безопасных технологий.....	175
<u>Черных К.С., Лоханина С.Ю., Трубачева Л.В.</u> Исследование возможности применения периодата в качестве окислителя для фотометрического определения различных форм ионов марганца (II) в почвах	177

СЕКЦИЯ 4. ХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ И УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА ШКОЛЬНИКОВ

<u>Аболмусова Е.Ю.,</u> Космодемьянская С.С. Подготовка современного учителя химии к созданию полимодальной образовательной среды.....	180
<u>Галицына М.М.,</u> Полтапова Д.А., Селиверстова И.В. Химия красок: берлинская лазурь и турнбулева синь.....	182
<u>Гончарук Ю.В.,</u> Нечаев А.И. Снег, как индикатор загрязнения окружающей среды	183
<u>Дмитриева Ю.В.,</u> Злотников Э.Г. Экспериментальные задачи по химии и их роль в подготовке к ЕГЭ	185
<u>Ерохина Е.В.,</u> Кузнецова И.В., Хмелев С.С. Исследовательские учебные тексты – инновационный потенциал в преподавании общей и неорганической химии.....	186
<u>Ильясова А.В.,</u> Ильясова Р.Р. Изучение качества ряда анальгинсодержащих медицинских препаратов	188
<u>Левичев И.В.,</u> Алексеева Н.А., Цыбулевская В.Л., Селиверстова И.В. Химические вещества и архитектура Санкт-Петербурга: Исаакиевский собор.....	190
<u>Миронов Ф.Н.,</u> Жаров А.О. Количественное определение содержания общего фосфора в стиральных порошках	191
<u>Митина М.,</u> Тихомирова И.Ю. Разделение пигментов зеленого листа методом бумажной хроматографии	193
<u>Скорикова А.А.</u> Использование игровых технологий при обучении химии в основной школе.....	194
<u>Стороженко В.Ю.,</u> Палий И.А., Баян Е.М. Интегрированный урок как средство экологического образования школьников	195
<u>Черняк В.Е.,</u> Злотников Э.Г. Тесты по правилам безопасности на практических занятиях по химии.....	196

На заседании 72 сессии Генеральной ассамблеи Организации Объединенных Наций 7 декабря 2017 года принята резолюция об объявлении 2019 года Международным годом Периодической таблицы химических элементов.

С предложением посвятить 2019 год Периодической системе выступило несколько международных и национальных организаций, в том числе Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC), Российская академия наук, Объединенный институт ядерных исследований РАН и Русское химическое общество имени Д. И. Менделеева.

Международный год Периодической таблицы химических элементов должен привлечь внимание мировой общественности к развитию фундаментальных наук, к углублению и расширению естественнонаучного образования, способствовать привлечению в химические специальности нового поколения талантливой молодежи.

В России и в мире в год 150-летия Периодической таблицы пройдут знаковые мероприятия, посвященные Дмитрию Ивановичу Менделееву и его научному наследию, представляющему собой уникальный инструмент, открывающий перед учеными перспективы предсказания новых элементов и их свойств.

Факультет химии РГПУ им. А. И. Герцена на протяжении своей 55-летней истории осуществляет подготовку специалистов в области химии, которые с успехом работают в образовательных учреждениях различного уровня, в аналитических и экологических лабораториях, в научно-исследовательских институтах, на предприятиях химической и фармацевтической промышленности. Несомненно, что развитие химии как на уровне фундаментальных исследований, так и прикладных химических производств напрямую или опосредованно связано с успехами в химическом образовании страны.

Цель конференции – взаимовыгодный обмен результатами исследований по актуальным проблемам современной химии и химического образования, выполняемых представителями обучающейся молодежи – студентами бакалавриата, специалитета и магистратуры, а также школьниками старших классов.

В рамках конференции участники смогут представить свои результаты в виде устных (до 10 мин) и стендовых докладов.

С пленарными докладами выступят приглашенные ведущие учёные России в области химии.

МАГИСТРАТУРА ФАКУЛЬТЕТА ХИМИИ РГПУ им. А. И. ГЕРЦЕНА

Факультет химии имеет большой опыт обучения студентов в магистратуре.

Магистратура химии открыта на факультете химии в 2001 г., а **магистратура образования** – в 1998 году.

В 2019 году факультет химии осуществляет прием в магистратуру на бюджетные места по направлениям:

1. «**04.04.01 Химия**», *магистерская программа: «Фундаментальная и прикладная химия»* (12 бюджетных мест).

2. «**44.04.01 Педагогическое образование**», *магистерская программа «Химическое образование»* (8 бюджетных мест).

Вступительное испытание в магистратуру, как по направлению «Химия», так и по направлению «Педагогическое образование» – письменный экзамен по химии.

Более подробная информация на сайте:

<http://www.herzen.spb.ru/main/structure/fukultets/him/1240239958/>

ЦЕНТР КОЛЛЕКТИВНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ ФАКУЛЬТЕТА ХИМИИ РГПУ им. А. И. ГЕРЦЕНА

«Физико-химические методы исследования нитросоединений, координационных, биологически активных веществ и наноструктурированных материалов»

Специализация:

Фундаментальные и прикладные исследования объектов неорганической, физической и органической химии, в том числе наноструктурированных, современными физико-химическими методами исследований.

Основные направления деятельности:

- Исследовательские работы по изучению соединений различной природы, включая работы по определению состава многокомпонентных смесей, с использованием методов ИК, УФ, ЯМР спектроскопии, ВЭЖХ и элементного анализа.
- Экспериментальные работы по проведению синтезов в микро- и макроколичествах с использованием микроволнового излучения.
- Обучение (стажировка) персонала аналитических лабораторий с демонстрацией оборудования, а также консультации в области оснащения лаборатории спектральных методов анализа.

Директор ЦКП:

д.х.н., декан факультета химии Макаренко Сергей Валентинович

Оборудование:

ЯМР-спектрометр Jeol ECX400A (400 МГц)

ИК-спектрометр с Фурье-преобразованием, Shimadzu «IRPrestige-21»

УФ-спектрофотометр Shimadzu UV2401PC

Жидкостной хроматограф Shimadzu LC-20 «Prominance»

Синхронный термоанализатор NETZSCH STA 449F3 Jupiter

Спектрофлуориметр RF-6000 Shimadzu

Элементный анализатор Eurovector (серия EA 3000)

Микроволновой реактор Milestone MicroSYNTH

Весы аналитические Shimadzu AUW-220

Работу приборов обеспечивают два специалиста (кандидата химических наук).

Телефон: (812) 571-38-00; kohRGPU@yandex.ru; www.kohrgpu.ru, <http://ckpo.org.ru/>

**ПРИГЛАШАЕМ К СОТРУДНИЧЕСТВУ ЗАИНТЕРЕСОВАННЫХ
ПОЛЬЗОВАТЕЛЕЙ И СПЕЦИАЛИСТОВ!**

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

НАДЛЕЖАЩАЯ ЛАБОРАТОРНАЯ ПРАКТИКА КАК ИНСТРУМЕНТ ПОВЫШЕНИЯ ДОСТОВЕРНОСТИ И КАЧЕСТВА ДОКЛИНИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Д.Ю. Ивкин^{1,2}, А.С. Ивкина²

¹РГПУ им. А.И. Герцена, ²СПХФУ Минздрава России, Санкт-Петербург
ivkin.mail.ru@mail.ru

Good Laboratory Practice (GLP) – система требований к организации, планированию и проведению доклинических (неклинических) исследований веществ/лекарственных средств (ЛС), оформлению результатов и контролю качества указанных исследований.

Впервые правила GLP сформулированы в США в 1976 г. и вступили в силу через 3 года. Наиболее широкое международное распространение получили правила Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР).

Наличие в России лабораторий, аккредитованных по GLP, призвано способствовать облегчению выхода отечественных ЛС на международные рынки, так как результаты их исследований будут приняты за рубежом как достоверные и воспроизводимые. Однако, кроме получения статуса GLP, лабораториям необходимо его постоянно поддерживать для прохождения повторных инспекций. В качестве органа аккредитации в России выступает Федеральная служба по аккредитации (Росаккредитация). Также возможна аккредитация со стороны иностранных организаций.

СПХФУ был заинтересован в создании на собственной базе лаборатории, отвечающей требованиям GLP. В 2014 году в результате реконструкции вивария и лаборатории фармакологических исследований в СПХФУ появился Центр экспериментальной фармакологии (ЦЭФ), имеющий в своем составе лабораторные, офисные и вспомогательные помещения, виварий и отдел рутинных биологических процедур. На протяжении двух лет сотрудники ЦЭФ вели подготовку к получению сертификата по ИСО 9001-2015 на научную деятельность [1]. В ходе данной подготовки проведен ряд мероприятий: создана системы менеджмента качества, проведена аттестация и поверка оборудования, осуществлено обучение персонала, разработана номенклатуры дел, ряда рабочих журналов и стандартных операционных процедур (СОП). К данной работе также были привлечены сотрудники системы менеджмента качества СПХФУ.

В январе 2017 года СПХФУ получил сертификат ИСО на научную деятельность [2], что позволило перейти к следующему этапу, приближающему ЦЭФ к аккредитации по GLP – сертификации ЦЭФ по GLP.

Для получения сертификата первоначально была выбрана организация, предоставляющая данную услугу – Русский Регистр, в которую была подана заявка на проведение инспекции, а затем, после ее положительного рассмотрения, предоставлена эксперту вся документация по организации и проведению доклинических исследований для предварительного аудита. На втором и третьем этапах экспертом была осуществлена очная проверка соответствия помещений, персонала, оборудования, тест-систем и условий

содержания и документирования результатов исследований требованиям стандарта. Хотя сертификация по GLP является добровольной формой проверки соответствия лаборатории требованиям, подготовка к ней является достаточно трудоемкой и кропотливой, что позволяет вывести доклинические исследования, проводимые в соответствии со стандартом, на новый качественный уровень. Сертификат GLP был выдан ЦЭФ СПХФУ Русским регистром в декабре 2018 года. В область сертификации вошли доклинические исследования острой токсичности, аллергенности и иммунотоксичности. В дальнейших планах СПХФУ расширение области сертификации за счет включения подострой и хронической токсичности и фармакокинетики.

В настоящее время сотрудники ЦЭФ выполняют работы по государственным заданиям и контрактам, договорам, а также осуществляют исследования перспективных веществ, получаемых из подразделений СПХФУ и внешними партнёрами.

Список литературы

1. ГОСТ Р ИСО 9001-2015. Системы менеджмента качества. Требования. – М.: Стандартиформ, 2015.
2. Наркевич И.А., Флисюк Е.В., Москвин А.В., Шигарова Л.В., Ивкин Д.Ю., Ивкина А.С. Сертификация на соответствие требованиям ИСО 9001 как первый этап внедрения надлежащей лабораторной практики в центре экспериментальной фармакологии. *Разработка и регистрация лекарственных средств*. 2018;(1):226-230.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЁННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФИНОВ

И.А. Литвинов

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова, Обособленное структурное подразделение ФГБУН "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр РАН", 420088, Россия, Татарстан, Казань, ул. Арбузова, 8.

e-mail: litvinov@iopc.ru

В докладе изложены результаты структурных исследований циклических функционально замещённых фосфинов, проводимых в течение около 40 лет.

В начале 1980 годов нами было выполнено рентгеноструктурное исследование 1,3,5-диоксафосфоринанов, которое до настоящего времени остаётся единственным, то есть эти гетероциклы не нашли применения ни у нас, ни за рубежом. В эти же годы нами были исследованы структуры 33 замещённых 2-бора-1,3,5-диоксафосфоринанов. Были установлены структуры как с трёх-, так и с четырёхкоординированными атомами фосфора и бора, и одна структура комплекса дихлороплатины с этим лигандом. Было показано, что атом металла координируется только атомами фосфора, а атомы кислорода и бора в координации с атомами металла не участвуют.

Следующую большую группу исследованных соединений представляют циклические аминотилфосфиновые лиганды. Первую группу таких гетероциклов представляют 6-членные гетероциклы – 1,3,5-диазафосфоринаны. Результаты исследования структуры первого гетероцикла этого типа были опубликованы нами в 1981 году, а структура платинового комплекса с таким лигандом – в 1993. В дальнейшем, нами (1993-1996 гг.) и зарубежными исследователями (2009-2012 гг.) опубликованы результаты исследования нескольких структур комплексов с диазафосфоринановыми лигандами. Во всех структурах эти лиганды координируют атомы металла только атомами фосфора.

Структура фосфорсодержащих гетероциклов нового типа – 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов была установлена нами в 1980 г. В последующие годы нами установлено строение большого числа соединений этого класса с различными заместителями при атомах фосфора и углерода, а в 1994 г. установлена структура первого комплекса меди (I) с таким лигандом и в 1995 г. – комплекса с платиной. Было показано, что в этих комплексах 8-членный гетероцикл является хелатным лигандом, координирующим атомы металла только атомами фосфора.

В 1990 и "нулевые" годы 21 столетия эта тема развивалась в основном синтетиками нашего института. В эти годы были синтезированы и исследованы 8-членные гетероциклы с различными заместителями при атомах фосфора и азота, в том числе с хиральными заместителями, гетероциклическими системами различной природы, ферроценовыми заместителями и функционально замещёнными ароматическими группами.

Также были получены и исследованы различные металлокомплексы с этими лигандами.

«Взрывное» увеличение интереса к 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанам и их металлокомплексам произошло в начале 21 века, после публикации M.R. DuBois, D.L. DuBois, JACS. 128 (2006) 358, представившей результаты изучения каталитической активности комплексов никеля с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановым лигандом. Мы тоже включились в эту гонку, нами были получены и исследованы комплексы различных металлов с одним и двумя 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановыми лигандами, среди которых также были получены комплексы никеля с более высокими каталитическими свойствами, чем в работах ДюБуа. В последние годы нами синтезированы и исследованы 8-членные гетероциклы с этилпиридиновыми заместителями при атомах фосфора. Показано, что более длинная гибкая этиленовая цепочка позволяет пиридиновым заместителям выступать дополнительными координирующими группами. В результате эти лиганды становятся или тетрадентатными хелатными, или мостиковыми между различными атомами металлов. Среди синтезированных комплексов получены и исследованы как моноядерные, так и полиядерные комплексы меди, обладающие люминесцентными свойствами.

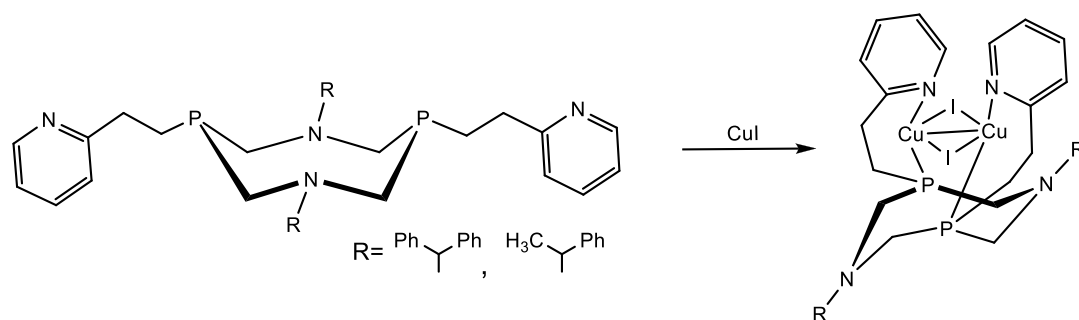


Рис.1. Схема синтеза биядерного комплекса.

Гексаядерный комплекс в кристаллической фазе показал белую люминесценцию.

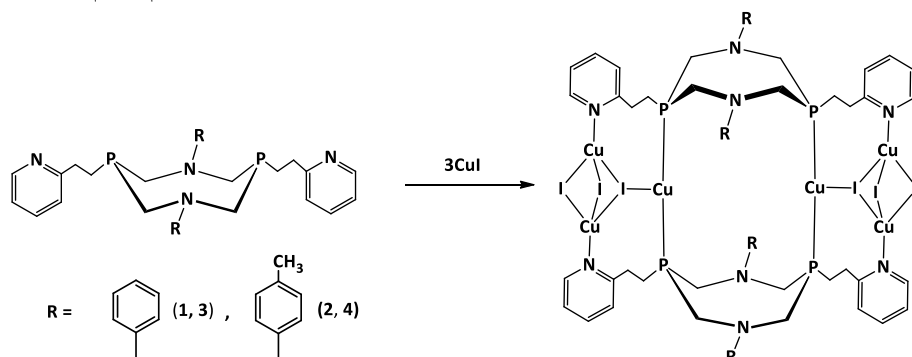


Рис.2. Схема синтеза гексаядерного комплекса, показавшего люминесценцию белого света.

В нашем институте были синтезированы и исследованы 7-членные гетероциклы – 1-аза-3,6-дифосфациклогептаны, а также их

металлокомплексы. Для этих соединений обнаружена лабильность связей Р-С, проявляющаяся в равновесии изомеров этих соединений, и их изомеризации при кристаллизации. Эти гетероциклы также показали возможность образования 14-членных "димерных" макроциклов и их обратную трансформацию в 7-членные гетероциклы.

При синтезе 18-членных макроциклов в качестве побочных продуктов получены 5-членные фосфоланы с пиридиновыми заместителями при атоме фосфора. Показано, что они способны выступать как монодентатные лиганды, координируя атомы металла только атомом фосфора, и могут становиться мостиковыми лигандами, координирующими соседние атомы металла атомом фосфора гетероцикла и атомом азота пиридинового заместителя. При этом образуются или биядерные комплексы, или координационные полимеры.

ТЕРМОДИНАМИКА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

А.В. Маркин

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*

markin@calorimetry-center.ru

Фуллерены и материалы на их основе занимают устойчивую позицию в современной науке; являются представителями новой формы организации материи. Обладая наноразмерной «архитектурно-регулярной» структурой, фуллерены относятся к соединениям нового поколения с потенциально ценными свойствами.

Современные технологии немыслимы без термодинамических расчетов оптимизации и поиска эффективных путей процессов с участием новых материалов. Очевидно, что весьма актуальной является задача накопления точных термодинамических величин для соединений данного класса, а также получения наиболее общих практически важных зависимостей типа «термодинамическое свойство - состав».

В работе, представляющей собой новое научное направление – термодинамику фуллеренсодержащих соединений, обсуждаются следующие вопросы:

- калориметрическое определение теплостойкостей ряда кристаллических и аморфных наноструктур фуллерена C_{60} , фуллерена C_{70} , фуллеридов C_{60} и C_{70} с элементоорганическими заместителями, гидрофуллерена $C_{60}H_{36}$, фуллерида лития $Li_{12}C_{60}$, фуллеренсодержащих полимеров; карбина и карбиноидных наноструктур в диапазоне температур от 6 до 650 К;

- мультифрактальная обработка низкотемпературных ($T < 50$ К) теплостойкостей и оценка топологической структуры соединений;

- экспериментальное определение и физико-химическая интерпретация термодинамических характеристик фазовых, релаксационных и химических превращений указанного ряда веществ;

- создание базы стандартных термодинамических функций для ряда углеродных наноструктур в интервале от $T \rightarrow 0$ до (350–650) К;

- построение ряда относительной термодинамической устойчивости углеродных атомных и молекулярных структур при $T = 298.15$ К и стандартном давлении:



- получение практически важных закономерностей типа «термодинамическое свойство – состав» для рядов фуллеренсодержащих соединений; обоснование применимости методов классической химической термодинамики для их исследования.

Впервые определены термодинамические характеристики процесса диссоциации димера $(C_{60}^-)_2$ для фуллеридов с элементоорганическими фрагментами, на основании которых подтверждено, что возможность и особенности протекания димеризации фуллереновых фрагментов зависят от природы противоиона. Для фуллеридов с элементоорганическими

Пленарные доклады

фрагментами превращение, обусловленное диссоциацией димерной связи и образованием фуллерида, предложено считать суперпозицией физического перехода и химического превращения.

Все полученные в работе высокоточными экспериментальными методами данные о термодинамических свойствах углеродных наноструктур определены впервые и представляют собой справочные величины, которые впоследствии будут использованы для разного рода теплофизических и технологических расчетов, при планировании и проведении научных разработок синтеза и исследовании свойств перспективных материалов, обладающих потенциальными возможностями их практического применения.

СЕКЦИЯ 1

ОРГАНИЧЕСКАЯ, БИОЛОГИЧЕСКАЯ, ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ И МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКИЛ-3-НИТРОАКРИЛАТОВ С СЕМИКАРБАЗИДОМ

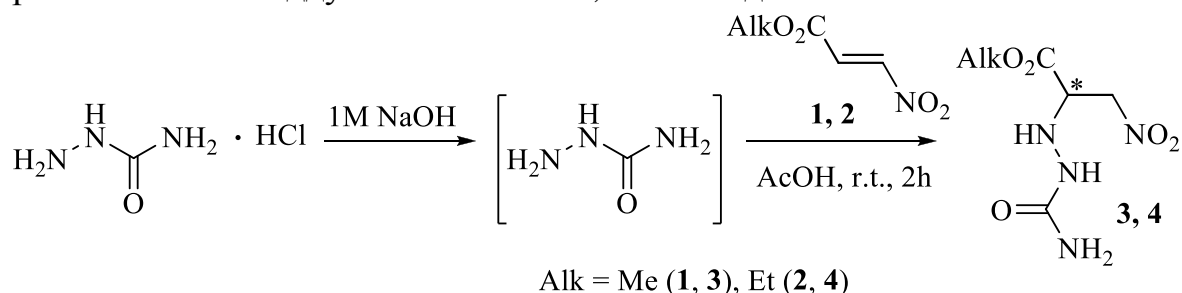
И.С. Адюков, М.Ю. Кулыгин, В.В. Пелипко, С.В. Макаренко

РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

kohrgpu@yandex.ru

Алкил-3-нитроакрилаты, содержащие в своей структуре нитровинильный блок, широко используются в качестве активных акцепторов Михаэля [1, 2]. В свою очередь, соединения, содержащие в молекуле фрагмент семикарбазида имеют широкое практическое применение [3].

Нами изучено взаимодействие алкил-3-нитроакрилатов **1**, **2** с семикарбазидом, получаемым *in situ* из его гидрохлорида под действием 1М водного раствора NaOH. Оказалось, что реакция легко протекает в растворе ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре и завершается образованием *аза*-аддуктов Михаэля **3**, **4** с выходами 84-87%.



Строение синтезированных *аза*-аддуктов **3**, **4**, представляющих собой бесцветные твердые вещества с четкими температурами плавления, охарактеризовано данными физико-химических методов ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии с привлечением НМҚС и НМВС экспериментов. Один набор сигналов в спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C свидетельствует о стереооднородности выделенных аддуктов. Структурной особенностью соединений **3**, **4** является наличие хирального атома углерода, что обуславливает проявление в спектрах ЯМР ^1H сигналами протонов нитрометильного фрагмента эффекта диастереотопии и формирование спиновой системы АВС-типа. ИК спектры соединений **3**, **4** содержат полосы поглощения $\nu_{\text{C=O}}$ сложноэфирной группы (1729-1731 cm^{-1}), $\nu_{\text{C=O}}$ амидной группы (1661-1669 cm^{-1}), смещение которой в низкочастотную область, вероятно, связано с образованием водородных связей.

Список литературы

1. Anderson J.C., Kalogirou A.S., Tizzard G.J. // Tetrahedron. 2014. Vol. 70. N 49. P. 9337-9351.
2. Пелипко В.В., Макаренко С.В., Байчурин Р.И., Берестовицкая В.М., Коваленко К.С. // ЖОрХ. 2017. Т. 53. Вып. 12. С. 1765-1773.
3. Beraldo H., Gambino D. // Mini reviews in medicinal chemistry. 2004. Vol. 4. N 1. P. 31-39.

ПИРРОЛ-2-КАРБАЛЬДЕГИД В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛА, ТЕТРАГИДРОПИРИДИНА И ПИПЕРИДИНА

Б.Н. Барышев, И.Н. Калашник, В.Д. Дяченко

ЛНУ имени Тараса Шевченко, Луганск

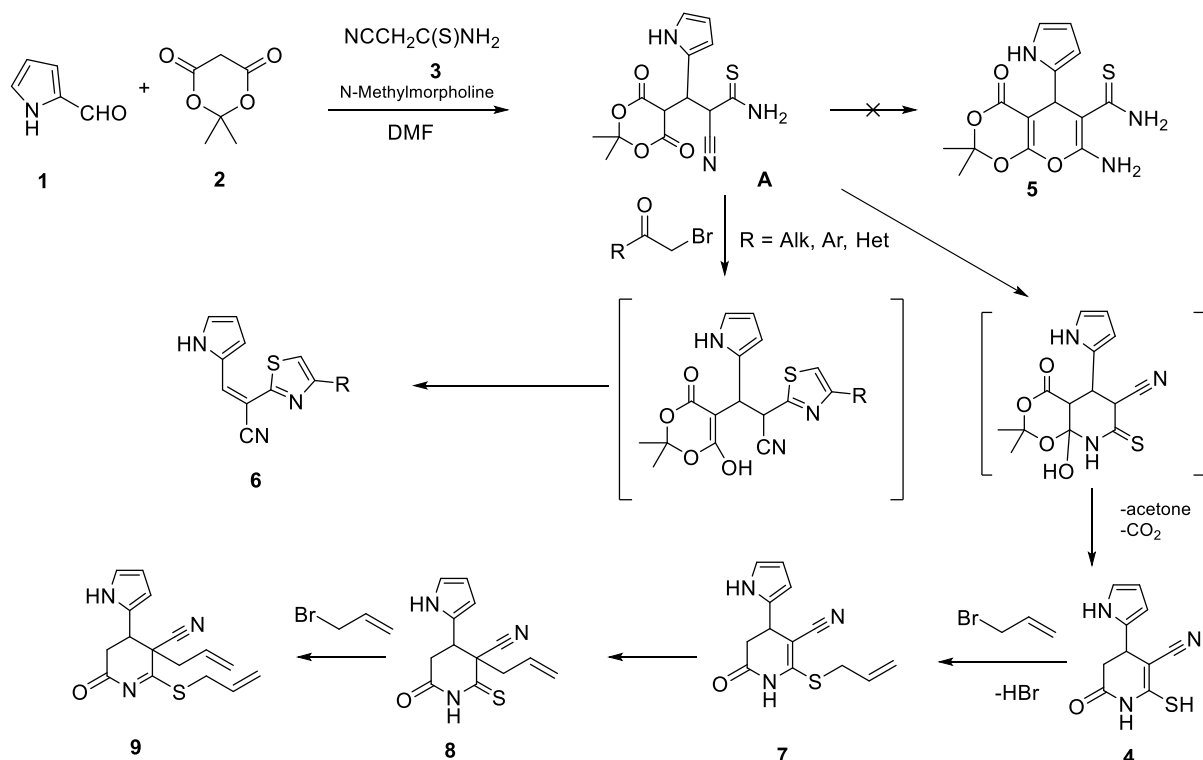
frg9@rambler.ru

Производные пиррола представлены в природе в виде важных биологических объектов. Интерес к этой области органической химии не ослабевает [1].

Пиррол-2-карбальдегид **1** при взаимодействии с кислотой Мельдрума **2** и циантиоацетамидом **3** этиловом спирте в присутствии *N*-метилморфолина образует при 20°C интермедиат **A**. Кипячение реакционной смеси заканчивается образованием замещённого дигидропиридона **4**, а не ожидаемого пирана **5**. Введение в данную конденсацию α -бромкетонов приводит к замещённым акрилонитрилам **6**.

Меркаптотетрагидропиридон **4** при аллилировании образует соответствующий тиоэфир **7**, который при кипячении в этаноле претерпевает [3,3]-сигматропную тиоперегруппировку Кляйзена с образованием функционализированного пиперидина **8**. Дальнейшим аллилированием последнего синтезирован тиоэфир **9**.

Строение полученных соединений подтверждено данными масс-, ИК-, ЯМР ^1H и ^{13}C - спектроскопии.



Список литературы

1. Bellina F., Rossi R. // Tetrahedron. 2006. Vol. 62. N 31. P. 7213-7256.

ФИБРИНОЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВЫСШЕГО ГРИБА *p. COPRINUS*

Д.А. Белоглазова, С.С. Сорокин, М.М. Шамцян

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

d_beloglazova@mail.ru

Среди протеолитических ферментов, образуемых высшими грибами, особый интерес представляют тромболитические и фибринолитические ферменты, так как в перспективе их можно использовать в медицине для лечения и профилактики образования тромбов в сосудах [1,2].

В ходе работы исследовалась культуральная жидкость, полученная в результате выращивания культуры высших грибов глубинным методом, а затем сконцентрированная методом ультрафильтрации и лиофильно высушенная. Нами исследована фибринолитическая активность высшего гриба *p. Coprinus*. С помощью коммерческого набора реагентов для определения количества плазминогена ХромоТех-Плазминоген (производитель «Технология – Стандарт», г. Барнаул) количественно определяли содержание активатора плазминогена в нативном растворе. Количественное содержание аналога плазминогена, т.е. изучаемого фермента, выражали в единицах активности стрептокиназы.



Методом Лоури измерено количественное содержание белка в культуральной жидкости.

В результате определены концентрация белка и удельная фибринолитическая активность фермента. При концентрации белка в лиофильно высушенном препарате 1,6 мг/мл удельная фибринолитическая активность полученного препарата составила 62,5 Е/мл.

Полученные результаты свидетельствуют, что исследуемая культура гриба обладает достаточной фибринолитической активностью и целесообразно дальнейшее изучение выделяемого фермента.

Список литературы

1. Гзогян Л.А. Протеолитические ферменты и их ингибиторы в высших грибах. Дис. ... канд. биол. наук Краснодар: КГУ, 2005. 111с.
2. Зубаиров, Д.М. Молекулярные основы свертывания крови и тромбообразования. Казань: ФЭН, 2000. 364 с.

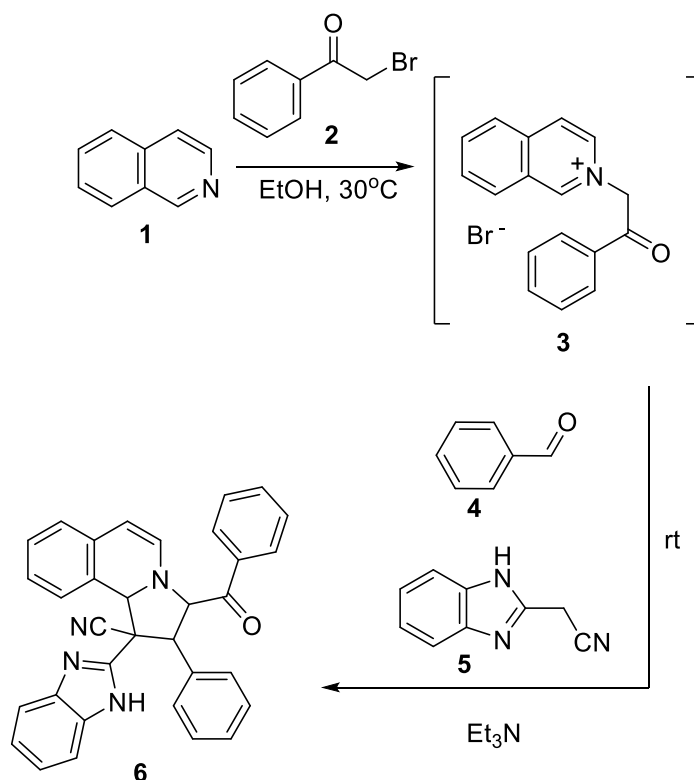
МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ТЕТРАГИДРОИНДОЛИЗИНОВ

В.В. Васина, Э.О. Анварова, А.В. Буджиашвили, Т.А. Сараева, В.Д. Дяченко

ЛНУ имени Тараса Шевченко, Луганск

sara-chem@mail.ru

Соли азиния активно используются в синтезе тетрагидроиндолизинов [1-3]. В настоящем исследовании мы предложили мультикомпонентный подход к синтезу данных соединений на основе изохинолина **1**, фенацилброма **2**, бенальдегида **4** и 2-бензимидазолилнитрила **5**. Также проведён встречный синтез тетрагидроиндолизина **6** с использованием исходной соли изохинолиния **3**. Выход тетрагидроиндолизина **6** составил 60%.



Строение синтезированного соединения подтверждено данными ЯМР ¹H, ¹³C-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Список литературы

1. Shestopalov A.M., Sharanin Yu.A., Nesterov V.N., Rodinovskaya L.A., Shklover V.E., Struchkov Yu.T., Litvinov V.P. // Chem. Het. Comp. 1991. Vol. 27. N 9. P. 1006-1011.
2. Han Y., Hou H., Fu Q., Yan Ch.-G. // Tetrahedron. 2011. Vol. 67. № 12. P. 2313-2322.
3. Tsuge O., Kanemasa S., Takenaka S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1985. Vol. 58. N 11. P. 3320-3336.

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ 1-ЗАМЕЩЕННЫХ АТРАНОВ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

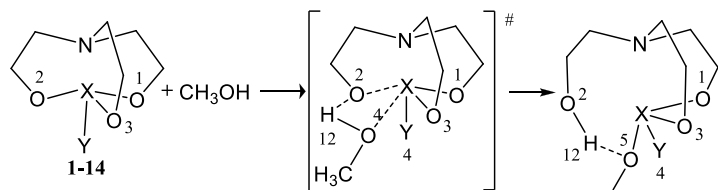
Е.А. Веденева¹, Р.Р. Исмагилова¹, Д.В. Чачков^{1,2}, Я.А. Верещagina¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

²Казанское отделение ФНЦ НИИСИ РАН, Казань

el.vedeneeva2016@yandex.ru

Атрановые структуры представляют значительный интерес в плане изучения реакционной способности соединений, содержащих неклассические межатомные взаимодействия, такие как трансаннулярная



X=Si, Y=OH 1; F 2; Cl 3; Br 4; OClO₃ 5; ONO₂ 6; SCN 7;
X=Ge, Y=OH 8; F 9; Cl 10; Br 11; OClO₃ 12; ONO₂ 13; SCN 14;

связь N→X (X = Si или Ge) [1]. Механизм реакций гидролиза соединений **1-14**

был обсужден в работах [2, 3].

В продолжение исследования реакционной способности атранов нами проведено

теоретическое изучение механизма реакций 1-замещенных силатранов и герматранов **1-14** с метиловым спиртом методом DFT (B3PW91/6-311++G(df,p)).

Согласно результатам квантово-химических расчетов реакции протекают в одну стадию, включающую образование предреакционного комплекса между исходным реагентом и молекулой спирта, который затем

Таблица 1. Энергия активации реакций ΔE^\ddagger , кДж·моль⁻¹

Y	CH ₃ OH		H ₂ O	
	Si	Ge	Si	Ge
OH	91.3	56.4	93.5	57.8
F	69.3	61.5	71.4	61.8
Cl	72.4	67.3	73.5	66.9
Br	-	-	72.9	67.3
OClO ₃	62.4	56.1	66.4	57.7
ONO ₂	-	-	75.1	67.8
SCN	78.8	72.4	81.0	73.1

трансформируется в переходное состояние, приводящее к продукту реакции в результате разрыва одной из связей Si(Ge)–O.

Установлены структуры продуктов реакций, в молекулах которых сохраняется кольцевая конфигурация благодаря наличию внутримолекулярных водородных связей и трансаннулярного взаимодействия

N→Si(Ge). Энергии активации в реакциях с силатранами выше, чем с соответствующими

герматранами (таблица 1). Энергии активации в реакциях с метиловым спиртом для силатранов и герматранов незначительно ниже энергий активации реакций гидролиза аналогичных соединений [2].

Список литературы

1. Chernyshev E.A., Knyazev S.P., Kirin V.N., Vasilev I.M., Alekseev N.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2004. Vol. 74. N 1. P. 58-65.
2. Vereshchagina Y.A., Chachkov D.V., Ismagilova R.R., Vedeneeva, E.A. // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. N 3. P. 490-499.
3. Ignatyev I.S., Montejo M., Rodriguez Ortega P.G., Kochina T.A., López González J.J. // J. Mol. Model. 2016. Vol. 22. N 1. P. 1-14.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00100 а).

КОНФОРМАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ АМФОТЕРНОГО ФЛОКУЛЯНТА

Т.Е. Горкина, А.С. Иркова, Т.А. Суставова, В.А. Липин

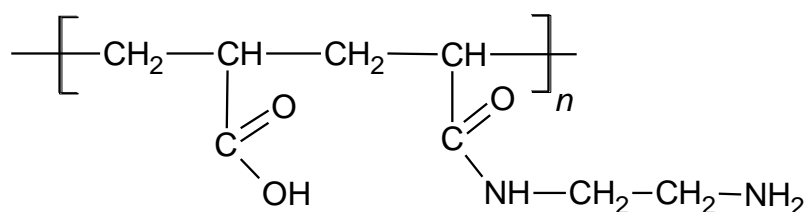
Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

sustebrother@mail.ru

Амфотерные полимерные флокулянты из-за наличия противоположно заряженных функциональных групп в водных растворах в зависимости от рН проявляют свойства либо поликислот, либо полиоснований. При диссоциации той или иной функциональной группы происходит изменение конформации макромолекулы полимера: практически при всех значениях рН среды макромолекула будет иметь развернутый вид, исключая изоэлектрическую точку, в которой макромолекула находится форму клубка [1, 2].

Широкому использованию амфотерных полимерных флокулянтов препятствуют их высокая стоимость, обусловленная сложностью технологии их получения.

Был получен полиамфолитный флокулянт на основе полиакриловой кислоты и этилендиамина:



Степень замещения карбоксильных групп на аминные, определенная методом потенциометрического титрования, составила 80%. Положительно заряженные аминные группы полимера имеют $pK_a = 9,5$, а у отрицательно заряженных карбоксильных групп $pK=3,53$.

Положение изоэлектрической точки, в которой макромолекула полимера находится в форме клубка, соответствует значению $pH=6,89$.

Список литературы

1. Липин В.А., Суставова Т.А., Горкина Т.Е. // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. 2017. № 5. С. 135-137.
2. Sustavova T.A., Lipin V.A., Evdokimov A.N. // Book of abstracts of 14th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists «Modern problems of polymer science». Saint Petersburg, 12-14 November 2018. P. 78.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИМИДАЗОЛИНОВ, КОНДЕНСИРОВАННЫХ С ДИАЗЕПИНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ В СИНТЕЗЕ ЦИКЛОВ СРЕДНИХ РАЗМЕРОВ

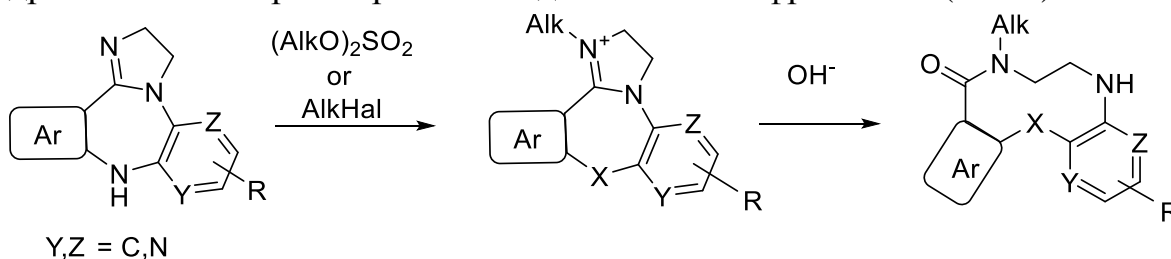
С.А. Гринцевич

СПбГУ, Санкт-Петербург

sergeytennis199709@yandex.ru

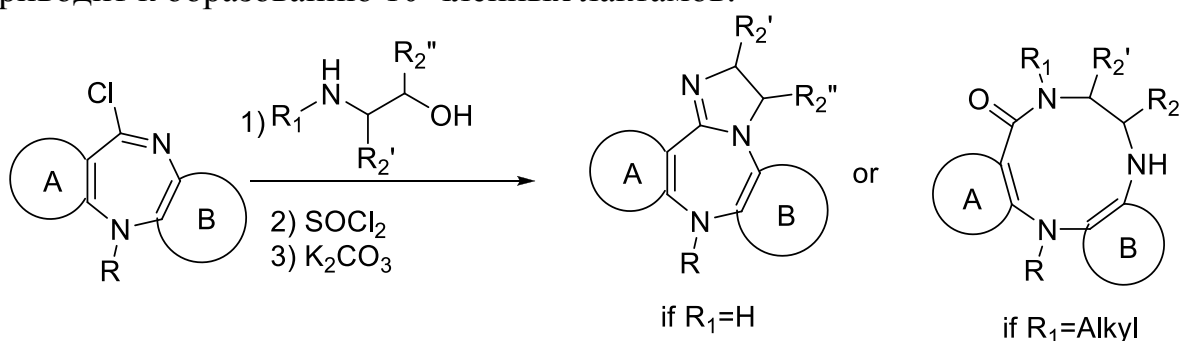
Циклы средних размеров (8-11 атомов) находят широкое применение в различных областях науки: от медицинской и супрамолекулярной химии до катализа и нанотехнологий. Однако их использование ограничено трудностью формирования больших циклических систем.

Одним из наиболее перспективных способов получения циклов средних размеров, разработанном в нашей научной группе, является методология гидролитического расширения имидазолинового фрагмента (HIRE).



Реакции приводят к относительно лёгкому формированию циклов средних размеров, которые находят широкое применение в дизайне биологически активных соединений.

В продолжении этих работ мы исследовали реакцию хлор-производных диарилдiazепинов с аминоэтанолами. При использовании первичных аминоэтаноламинов в результате цепочки последовательных реакций нами были получены имидазолины, конденсированные с гетероциклическим фрагментом. В то же время использование вторичных аминоэтаноламинов приводит к образованию 10-членных лактамов.



Список литературы

- Osipyan A., Sapegin A., Novikov A.S., Krasavin M. // J. Org. Chem. 2018. Vol. 83. N 17. P. 9707-9717.
- Donald J.R., Unsworth W.P. // Chem. – Eur. J. 2017. Vol. 23. N 37. P. 8780-8799.

Данное исследование было выполнено при поддержке РФФИ (№ 18-03-01081).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-НЕЗАМЕЩЕННЫХ N-ОКСИДОВ ИМИДАЗОЛОВ С АЛЬДЕГИДАМИ И НИТРИЛАМИ

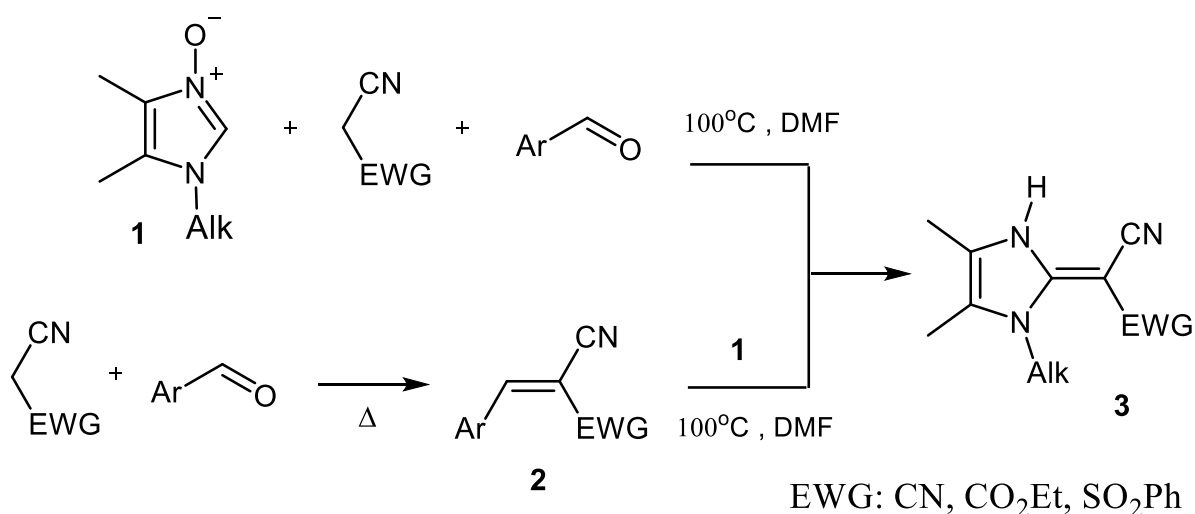
А.С. Ефимова, А.В. Кутасевич, В.С. Митянов, М.Н. Сизоненко

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

annkramskaya@gmail.com

N-оксиды 2-незамещенных имидазолов обладают уникальным профилем реакционной способности, что делает возможным создание на их основе широкого ряда функциональных производных [1-3].

Нами было обнаружено, что при взаимодействии N-оксидов 2-незамещенных имидазолов **1** с альдегидами и CN-кислотами, содержащими нитрильную группу образуются продукты **3**. Показано, что в данной реакции альдегид выполняет каталитическую функцию.



С помощью ВЭЖХ были проанализирован ход реакции в различных растворителях и при добавлении разных количеств альдегида. Найдены оптимальные условия синтеза соединений **3**: кипячение в ДМФА в течении 4 часов при 100°C в атмосфере аргона.

Отмечено, что при взаимодействии альдегидов с CN-кислотами можно получить соединения **2**, которые в свою очередь при взаимодействии с N-оксидами 2-незамещенных имидазолов **1** также дают продукты строения **3**.

Строение всех полученных соединений было подтверждено данными ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии.

Список литературы

1. Mityanov V.S., Kutasevich A.V., Krayushkin M.M., Lichitsky B.V., Dudinov A.A., Komogortsev A.N., Koldaeva T.Y., Perevalov V.P. // *Tetrahedron*. 2017. Vol. 73. N 47. P. 6669-6675.
2. Mityanov V.S., Kutasevich A.V., Krayushkin M.M., Lichitsky B.V., Dudinov A.A., Komogortsev A.N., Perevalov V.P. // *Tetrahedron Lett*. 2016. Vol. 57. N 48. P. 5315-5316.
3. Mlostoń G., Celeda M., Prakash G.K.S., Olah G.A., Heimgartner H. // *Helv. Chim. Acta*. 2000. Vol. 83. N 4. P. 728-738.

НИТРОАЦЕТОНИТРИЛ В РЕАКЦИЯХ С ЕНКЕТОНАМИ

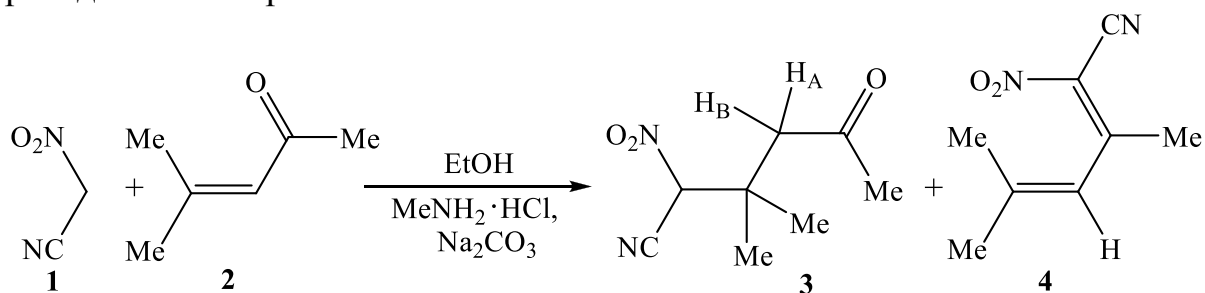
В.С. Зеленская, Р.И. Байчурина, Н.И. Абоскалова

РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

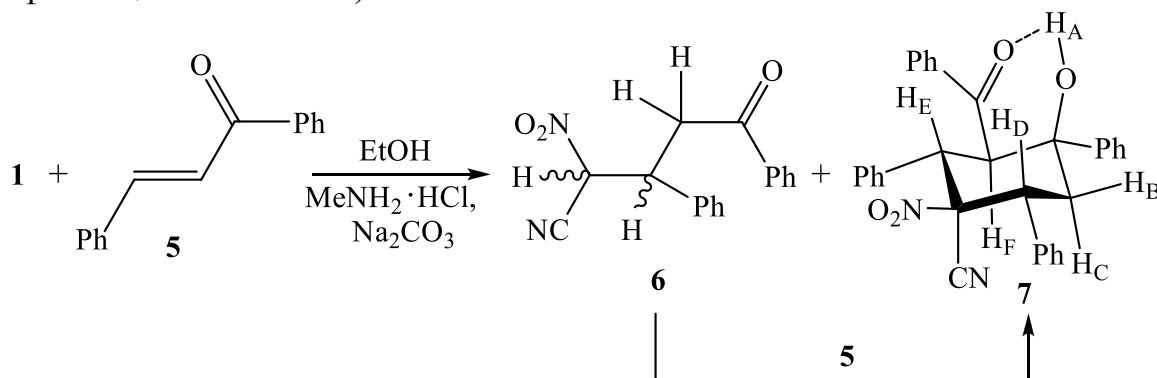
kohrgpu@yandex.ru

Известно, что енкетоны при взаимодействии с цианосодержащими СН-кислотами реагируют либо за счет карбонильной группы с образованием цианодиенов [1] или за счет кратной С=C связи с образованием аддуктов Михаэля, которые претерпевают циклизацию в циклогексанолах (в случае использования халконов) [2] или циклогексаноны (при использовании кросс-сопряженных диенонов) [3].

Представлялось интересным изучить поведение нитроацетонитрила **1**, получаемого по методике [1] и очищенного методом колоночной хроматографии на силикагеле, в этих взаимодействиях. Оказалось, что реакция окиси мезитила **2** с нитроацетонитрилом **1** протекает в безводном этаноле в присутствии гидрохлорида метиламина и соды, завершаясь образованием двух типов соединений – продукта присоединения по кратной С=C связи **3** и диена **4**; их соотношение и выходы зависят от условий проведения эксперимента.



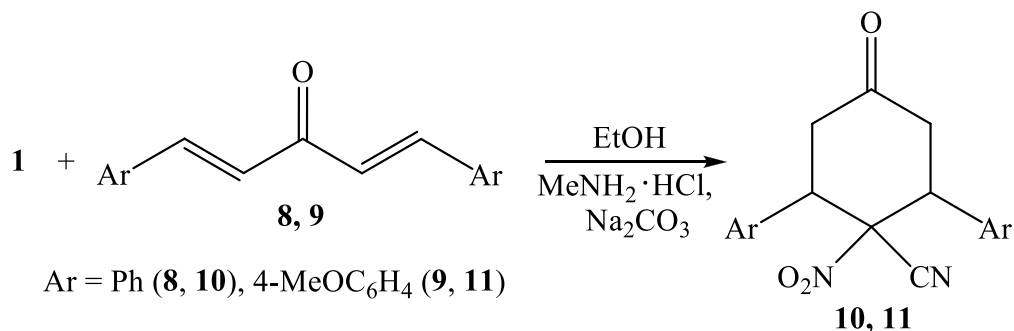
Взаимодействие нитроацетонитрила **1** с халконом **5** (1,3-дифенилпроп-2-ен-1-он) протекает в аналогичных условиях и приводит к образованию продукта присоединения по кратной С=C связи **6** и продукта его дальнейшей циклоконденсации при участии второй молекулы исходного халкона – структуры циклогексанола **7** (2-бензоил-4-нитро-4-циано-1,3,5-трифенилциклогексанол).



Формирование циклогексанола **7** протекает, вероятно, через стадию образования продукта моно-присоединения, превращающегося в бис-аддукт, который претерпевает в условиях реакции внутримолекулярную циклизацию по типу альдольной конденсации. Подтверждением данного маршрута

реакции является превращение выделенного аддукта **6** в циклогесанол **7** при взаимодействии с халконом. Известно, что структурно близкие циклогексанола получают при взаимодействии с халконами таких цианосодержащих СН-кислот как динитрил малоновой кислоты и цианоуксусный эфир [2].

Взаимодействие нитроацетонитрила **1** с диарилденацетонами **8, 9** в вышеописанных условиях завершается образованием соответствующих циклогексановых структур **10, 11**, получение которых представляется как результат MIRC-циклизации первоначальных аддуктов. Выходы продуктов **10, 11** достигают 73 %.



Строение синтезированных соединений установлено на основании данных методов ИК и ЯМР ¹H и ¹³C{¹H} спектроскопии (CDCl₃), с привлечением гомо- (¹H-¹H dqf-COSY, ¹H-¹H NOESY) и гетероядерных (¹H-¹³C HMQC, ¹H-¹³C HMBSC) экспериментов. Так, в спектре ЯМР ¹H аддукта **1** сигнал метинового протона C¹H регистрируется в виде синглета при 6.26 м.д.; магнитно неэквивалентные протоны метиленовой группы C³H_AH_B проявляются в виде двух дублетов (2.63 и 2.71 м.д.) с ²J_{AB} 18.90 Гц. В спектре ЯМР ¹H диена **2** олефиновый протон C³H проявляется при 5.63 м.д. в виде квартета, демонстрируя дальнее ССВ (⁴J = 1.63 Гц) с протонами метильной группы при атоме углерода C² (1.96 м.д., д.). Наличие в спектре ¹H-¹H NOESY кросс-пиков между сигналами олефинового протона и сигналами протонов двух метильных групп свидетельствует о реализации *s-цис*-конформации для диена **2**.

Судя по спектру ЯМР ¹H, аддукт **3** представляет собой смесь диастереомеров **a** и **b** в соотношении 2 : 1. В спектре ЯМР ¹H соединения **4** протоны циклогексанового кольца образуют две изолированные спиновые системы: АМХ-типа (H_B, H_C и H_D) и АВ-типа (H_E и H_F). Обращает на себя внимание наблюдаемое в спектре дальнее спин-спиновое взаимодействие протонов H_A и H_C (⁴J_{AC} 1.80 Гц, W-взаимодействие). Спектры ЯМР ¹H циклогексанов **5, 6** носят сложный характер, обусловленный существованием молекулы в конформации кресла и наличием хирального атома углерода.

Список литературы

1. Ried W., Köhler E. // Lieb. Ann. 1956. Bd. 598. Hf 2. S. 145-158.
2. Soto J.L., Seoane C., Mansilla A.M., Pardo M.C. // Tetrahedron Lett. 1981. Vol. 22. N 48. P. 4845-4848.
3. Zhang Y., Li R., He Y., Guan Z. // Catalysis Lett. 2017. Vol. 147. N 3. P. 633-639.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗАТИНОВ С 1-АМИНО-2-НИТРОГУАНИДИНОМ

М.П. Иванова, М.Н.Богдашина, Т.П. Ефимова, Т.А. Новикова

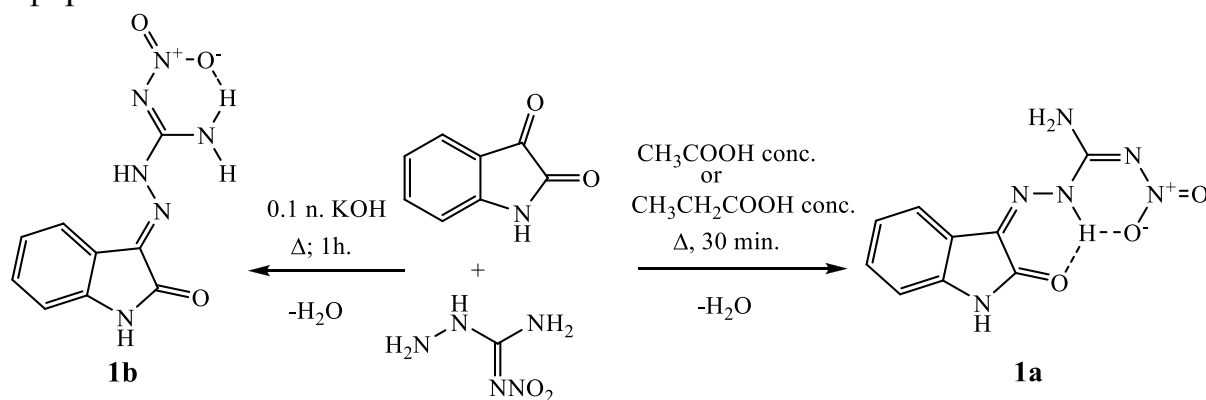
РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

tuvaeva.mariya@gmail.com

Производные изатина с полиазотистыми нуклеофилами обладают мощным биологическим потенциалом. Многие из них уже нашли свое применение. Так, 3-тиосемикарбазон N-метилизатина (метисазон) эффективен против ДНК-содержащих вирусов оспы человека и животных [1], 2-тиосемикарбазоны N-метилизатина и изатина обладают выраженной противовирусной и противотуберкулезной активностью.

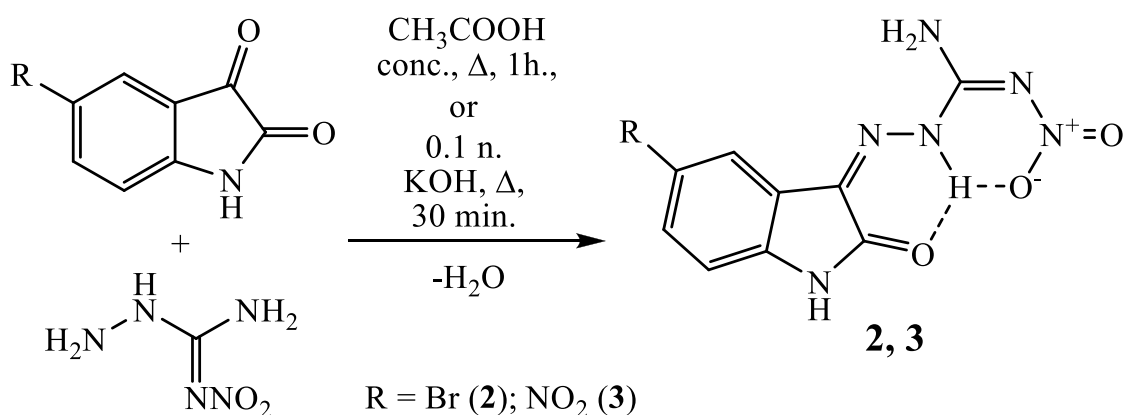
Наличие β -карбонильной группы в качестве активного электрофильного центра позволяет изатину реагировать с такими представителями N-нуклеофилов, как гидразиды карбоновых кислот, семикарбазид, тиосемикарбазид и аминугуанидин [1-3]. Однако, в литературе отсутствуют данные о взаимодействии изатина с 1-амино-2-нитрогуанидином.

Нами было установлено, что прямое взаимодействие изатина с 1-амино-2-нитрогуанидином приводит к образованию β -(2-нитро)гуанидилгидразона изатина, который существует в виде двух стереоизомеров **1a** и **1b**. Варьирование условий проведения реакции позволило выделить в индивидуальном виде стереоизомеры **1a** и **1b** и показало, что в щелочной среде преобладает *E*-форма **1b**, а в кислой – *Z*-форма **1a**.

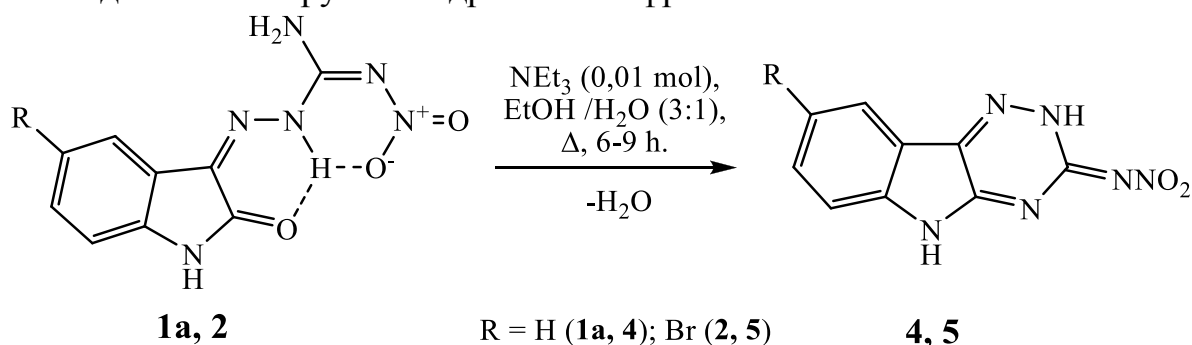


Авторы работы [2] отмечали существование *E/Z*-изомеров 3-гуанидилгидразона изатина, однако, физико-химические характеристики полученных соединений не приводятся.

Также нами вводились в реакции с 1-амино-2-нитрогуанидином 5-бромизатин и 5-нитроизатин. Анализ физико-химических данных полученных соединений показал, что взаимодействие 5-бромизатина и 5-нитроизатина с 1-амино-2-нитрогуанидином в независимости от условий проведения реакций приводит к продуктам **2** и **3** соответственно, представляющих собой *Z*-изомеры β -(2-нитро)гуанидилгидразонов 5-бромизатина и 5-нитроизатина соответственно.



Последующее кипячение *Z*-изомеров **1a** и **2** в триэтиламинe приводит к конденсированным полиазотистым гетероциклам **4** и **5**, образование которых осуществляется путем аннелирования в результате внутримолекулярного взаимодействия с участием α -карбонильной группы изатинового фрагмента и свободной аминогруппы гидразонного фрагмента.



Предпочтительность к циклизации *Z*-изомеров по сравнению с *E*-изомерами может быть обусловлена возникающей благоприятной конформацией вследствие вращения вокруг N-N-одинарной связи в гидразонном фрагменте, в которой возможно сближение реакционных центров, участвующих в циклизации. Направление вращения вокруг N-N-одинарной связи в *E*-изомере не способствует такому сближению, что согласуется с литературными данными [3].

Строение всех впервые синтезированных веществ **1-5** охарактеризовано методами ИК, ЯМР ¹H, ¹³C{¹H} спектроскопии с привлечением двумерных гетероядерных (НМҚС, НМВС) экспериментов, а состав данными элементного анализа.

Список литературы

1. Жунгиету Г.И., Рехтер М.А. Изатин и его производные. Кишинев: Штиинца, 1977. 225 с.
2. King H., Wright J. // J. Chem. Soc. 1948. P. 2314-2318.
3. Гатиялова Л.Г. Синтез и свойства 1,3-тиазоло-1,2,4-триазиноиндольных систем. ВКР. Челябинск: Южно-Уральский Гос. Ун-т, 2016. 50 с.

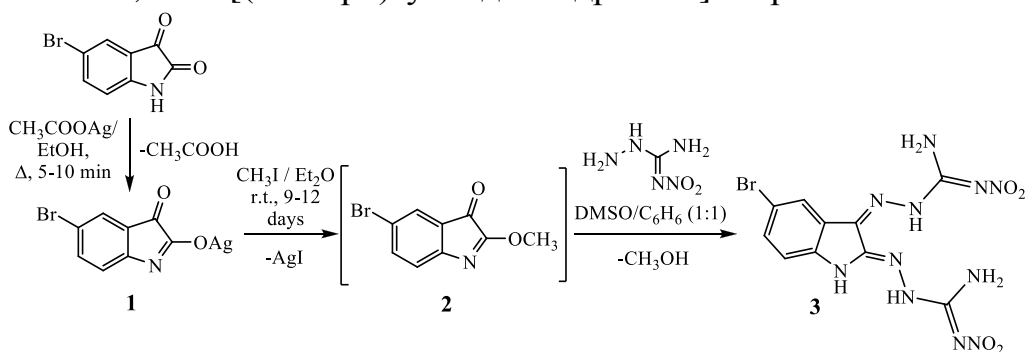
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5-БРОМИЗАТИНА С 1-АМИНО-2-НИТРОГУАНИДИНОМ С УЧАСТИЕМ α -КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

М.П. Иванова, Т.П. Ефимова, Т.А. Новикова

РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

tivaeva.mariya@gmail.com

Структурный фрагмент изатина является фармакофорной группой и входит в состав многих биологически активных соединений, которые нашли применение в качестве лекарственных препаратов с противовирусным и антимикробным действием, например сургутоксин, томпаслин, ринхофиллин, метисазон [1-3]. Наличие нескольких реакционных центров для атаки реагентами различной химической природы делает изатин актуальным прекурсором для органического синтеза. Из литературных данных известно, что α -производные изатина обладают более высокой биологической активностью по сравнению со своими β -изомерами [2, 3], что делает это направление модификации весьма перспективным. Однако, получение α -замещенных изатинов сопряжено с трудностями вследствие различной активности амидного и кетонного карбонил в молекуле изатина по отношению к нуклеофилам. В литературе было найдено 2 способа получения α -производных изатина [2, 3]. Используемый нами метод предполагает получение О-метилового эфира изатина, с последующим взаимодействием его с избытком 1-амино-2-нитрогуанидина. Осуществление 2-х стадийного синтеза, включающего в качестве синтонов серебряную соль 5-бромизатина **1**, а также соответствующий О-метилвый эфир **2**, приводит к образованию 2,3-бис[(2-нитро)гуанидилгидразона] 5-бромизатина **3**.



Строение полученных веществ **1**, **3** охарактеризовано методами ИК, ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектроскопии с привлечением двумерных гетероядерных (НМРС, НМВС) экспериментов, а состав данными элементного анализа.

Список литературы

1. Vine K.L., Matesic L., Locke J.M., Skropeta D. Chapter 5. Recent Highlights in the Development of Isatin-Based Anticancer Agents // Adv. Anticancer Agents Med. Chem. / Ed. M. Prudhomme. Bentham e-book, 2013. Vol. 2. P. 254-312.
2. А.с. СССР № 1640973 (Дата публикации: 27.09.1996).
3. Bell M.R., Zalay A.W. // J. Het. Chem. 1975. Vol. 12. N 5. P. 1001-1008.

НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В РЕАКЦИЯХ ХЛОРЭТИНФОСФОНАТОВ С ИМИДАЗОЛ-2-ТИОНАМИ И БЕНЗИМИДАЗОЛ-2-ТИОНОМ В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВНЫХ АГЕНТОВ

Д.Д. Карцев, Д.М. Егоров, Ю.Л. Питерская, А.В. Догадина

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

diavoly@mail.ru

Ранее на кафедре было изучено взаимодействие хлорэтинфосфонатов с 4,5-замещёнными имидазол-2-тионами и бензимидазол-2-тионом. Реакции проводились в ацетонитриле и протекали хемоселективно с образованием линейных алкенфосфонатов, реакция с бензимидазол-2-тионом протекала так же регио- и стереоселективно (см. схему 1).

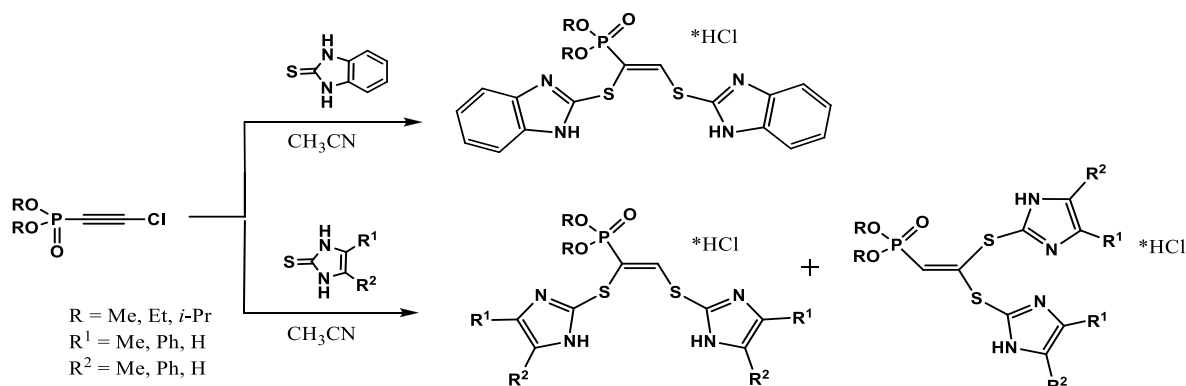


Схема 1 – Взаимодействие хлорэтинфосфонатов с бинуклеофилами

Конечный продукт в реакции получался в форме гидрохлорида, это навело исследовательскую группу на мысль о возможном связывании выделяющегося хлористого водорода нуклеофильным азотом имидазольного цикла на стадии образования интермедиата А. В реакционную массу был добавлен агент для связывания хлористого водорода – карбонат калия. В результате добавления указанного агента произошло изменение хемонаправленности реакции, были селективно получены циклические продукты, структурные формулы которых представлены ниже (см. схему 2). Мониторинг полноты прохождения реакций осуществляли с помощью ЯМР на ядрах P³¹ с внешним стандартом.

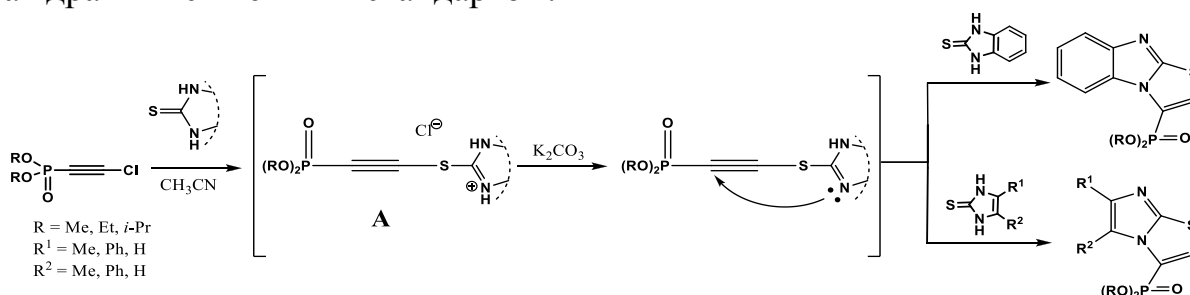


Схема 2 – Реакции в присутствии карбоната калия

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства науки и высшего образования (№ 4.554.2017/8.9) с использованием оборудования ИЦ СПбГТИ(ТУ) при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00430).

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРЭТИНФОСФОНАТА С 5-, 6-ЗАМЕЩЕННЫМИ 2-ТИОУРАЦИЛАМИ

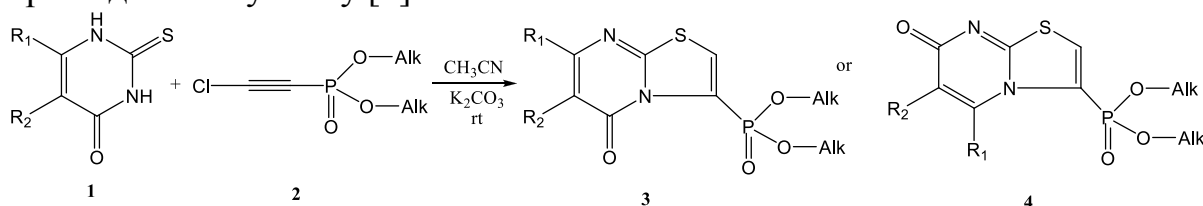
К.И. Каскевич, Д.М. Егоров, А.В. Догадина

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

kaskevich-ksenia@yandex.ru

Тиоурацилы представляют большой интерес для органической химии, так как, во-первых, они доступны и обладают возможностью дальнейшей модификации, а, во-вторых, имеют широкий спектр биологических активностей. Однако одной из проблем данного класса соединений является низкая растворимость, для решения этой задачи в структуру тиоурацила, может быть, введен фосфонатный фрагмент, который способен повышать растворимость, а также может расширить спектр проявляемых видов биологической активности.

Ранее было установлено, что взаимодействие хлорэтинфосфонатов с 5-, 6-замещенными тиоурацилами протекает регио- и хемоселективно в мягких условиях и приводит к образованию продуктов бициклической структуры. Синтез аналогичных соединений обладает определенной регионаправленностью: реакция начинается с первичной нуклеофильной атаки по атому серы, а затем происходит циклизация по одному из пиримидиновому азоту [1].



- a) R₁ = R₂ = H
b) R₁ = CH₃, R₂ = H Alk = CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂
c) R₁ = H, R₂ = CH₃
d) R₁ = Ph, R₂ = H
e) R₁ = CF₃, R₂ = H

В ходе экспериментальной части было установлено, что наличие заместителя в 5- или 6-положении тиоурацила значительно влияет на скорость реакции и структуру конечного продукта. Незамещенный тиоурацил реагировал при комнатной температуре с хлорэтинфосфонатом в течение нескольких дней, где циклизация проходила по атому азота в положении 1. 5- и 6-замещенные тиоурацилы реагировали за 3-5 часов, а циклизация проходила исключительно по атому азота в 3 положении.

Структура полученных соединений установлена по данным ИК и ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, а также однозначно подтверждена результатами рентгеноструктурного анализа.

Список литературы

1. Маркова Е.В., Каскевич К.И., Свинцицкая Н.И., Эрхитуева Е.Б., Зубрицкий Л.М. // Материалы научной конференции «Традиции и Инновации», посвященной 188-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ). 2016. С. 45.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00430-«мол_а»).

ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ 2-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАНО[4,3-*E*][1,3]ОКСАЗИН-5,7-ДИОНОВ. ВЫБОР РАСТВОРИТЕЛЯ

В.О. Комиссаров, И.П. Яковлев, Н.М. Чернов, Г.В. Ксенофонтова

СПХФУ, Санкт-Петербург

vladimir.olegovich51@gmail.com

В предыдущей работе нами была проведена оценка влияния строения ариламидов на скорость образования и выход 2-арилзамещенных пираноксазинов [1]. На данном этапе нашей работы осуществлен поиск оптимального растворителя для получения 2-арилзамещенных пираноксазинов. Отмечены особенности влияния растворителя на скорость реакции и выход целевого продукта.

Целью нашей работы стала оптимизация синтеза 2-арилзамещенных пираноксазинов, в частности оценка влияния природы растворителя на возможность и скорость образования продукта реакции.

В качестве растворителей были исследованы тетрагидрофуран, дихлорметан и ацетонитрил.

Синтез арилзамещенных пираноксазинов проводился в строго безводной среде во избежание гидролиза малонилхлорида (Схема 1). К раствору ариламида (30 ммоль) прибавляли медленно по каплям при перемешивании раствор малонилхлорида (75 ммоль) так, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 20°C. После прибавления смесь перемешивали при комнатной температуре. Присутствие исходных соединений в реакционной массе определяли методом тонкослойной хроматографии. Выпавший желтый осадок отфильтровали под вакуумом, промыли и сушили в эксикаторе над P₂O₅ [2]. Доказательство строения полученных продуктов выполняли с помощью спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C.

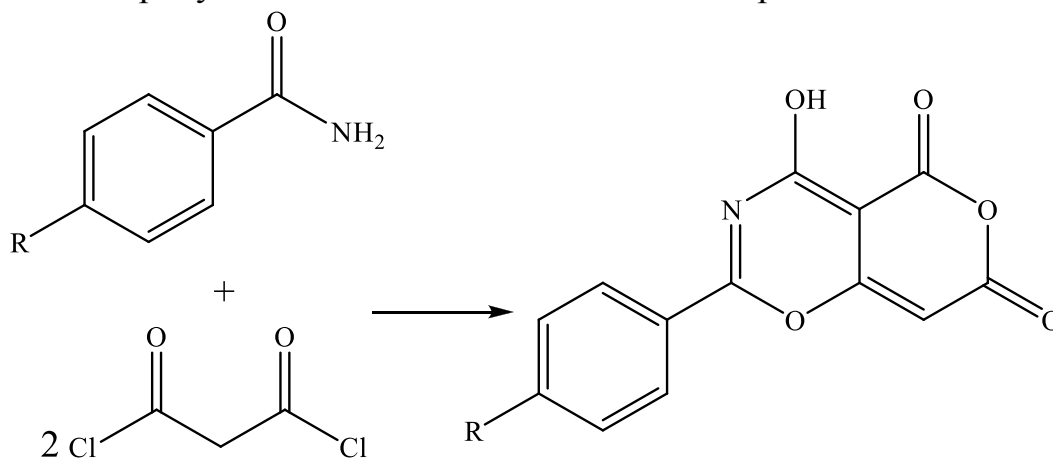


Схема. 1. Схема синтеза 2-арилзамещенных пирано[4,3-*e*][1,3]оксазин-5,7-дионов

Результаты исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние природы растворителя на время и выход продукта реакции

R	Растворитель	Время реакции, ч	Выход, %
H	АН	15	69
	ТГФ	18	67
	ДХМ	19	65
CH ₃	АН	12	70
	ТГФ	15	72
	ДХМ	14	68
OCH ₃	АН	10	77
	ТГФ	14	78
	ДХМ	14	74
Br	АН	18	65
	ТГФ	23	62
	ДХМ	24	60
Cl	АН	18	58
	ТГФ	22	60
	ДХМ	23	57
NO ₂	АН	20	60
	ТГФ	25	57
	ДХМ	24	55

АН – ацетонитрил

ТГФ – тетрагидрофуран

ДХМ – дихлорметан

Было установлено, что природа растворителя существенно не влияет на выход целевого продукта, однако, если реакцию малонилхлорида с амидами проводить в ацетонитриле, то время реакции сокращается в среднем на 3-4 часа, что может быть связано с лучшей растворимостью амидов в ацетонитриле по сравнению с другими растворителями.

Таким образом, проведена оценка влияния растворителя на скорость реакции образования 2-замещенных пирано[4,3-*e*][1,3]оксазин-5,7-дионон. Произведен выбор растворителя для получения 2-фенилзамещенных пирано[4,3-*e*][1,3]оксазин-5,7-дионон. Установлено строение полученных соединений с помощью ¹N и ¹³C ЯМР-спектроскопии.

Список литературы

1. Комиссаров В.О., Чернов Н.М., Сопова М.В., Щеголев А.Е. // Сб. мат-лов VI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием Инновации в здоровье нации. Санкт-Петербург: Изд-во СПХФУ, 2018. С. 174-177.
2. Захс В.Э., Яковлев И.П., Ивин Б.А. // ХГС. 1987. № 11. С. 1443-1462.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ НИТРОСУЛЬФОДИЕНОВ РЯДА ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДА

А.В. Кравченко, А.Е. Рябинин

РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

aleksejj-kravchenko25@rambler.ru

s-Транс-фиксированные моонитросульфодиены ряда тиолен-1,1-диоксида – 2-бензилиден-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксиды (БНТД) **2-5** активно взаимодействуют с нуклеофильными реагентами по пути 1,4-присоединения с образованием аддуктов Михаэля (реакции с СН-кислотами, ароилгидразинами) [1], или по пути гетероциклизации с образованием конденсированных полициклических производных нитросульфолана (реакции с енолизирующимися СН-кислотами, гидразином, гидроксиламином и их замещенными) [2, 3].

Настоящее исследование посвящено разработке способа получения новых представителей этого ряда диенов и исследованию их химического поведения в реакциях с *N,N*- и *N,O*-бинуклеофилами ряда гидразина и гидроксиламина.

Синтез БНТД **2-4** с выходами 80-90% осуществлен по схеме реакции Кневенанеля путем конденсации 3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксида **1** с ароматическими альдегидами (анисовый, терефталевый, никотиновый), проводимой в течение 3.5 ч при 18°C, в растворе абс. метанола в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты и β-аланина (схема 1). Посредством ацетальной защиты карбонильной группы соединения **3** получали диен **5**.

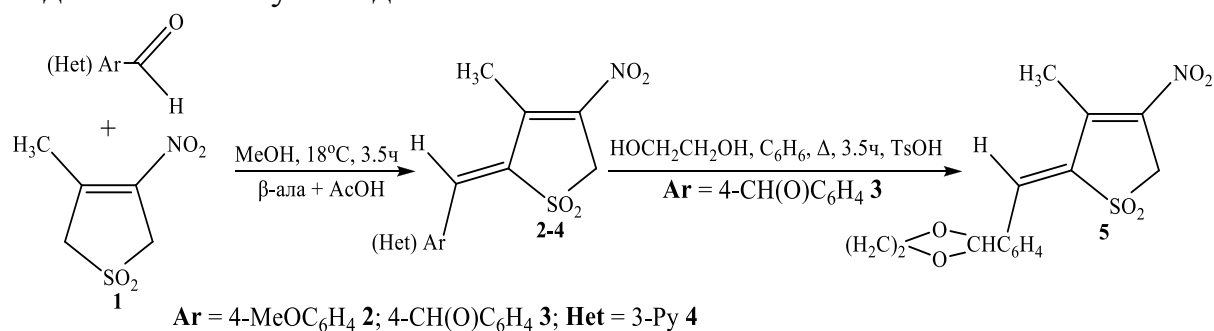


Схема 1

Исследование взаимодействия с гидразином, гидроксиламином и их замещенными показало высокую активность диенов **2, 4, 5**, при этом результат превращений зависел от основности реагентов и электрофильных свойств исходных диенов (схема 2). Все взаимодействия осуществлялись при комнатной температуре в растворах этанола или ДМСО в течение 24 ч.

В реакциях с низкоосновным нуклеофилом – гидразидом бензойной кислоты – трансформация диенов **4, 5** осуществлялась по пути 1,4-присоединения с образованием *аза*-аддуктов **6, 7** (87-90%). БНТД **2**, содержащий электронодонорный заместитель (*n*-CH₃OC₆H₄), с данным нуклеофилом не взаимодействовал.

Реакции диенов **2, 4, 5** с более основными реагентами – семикарбазидом, фенилгидразином, гидразин гидратом, гидроксиламином – протекали по схеме тандемного процесса, включающего начальную стадию нуклеофильного присоединения реагента по 1,4-положениям диенов с образованием *аза*-аддуктов и их последующую гетероциклизацию, с образованием бициклических конденсированных структур – сульфоланопиразолидинов **8-15** (31-87%) и сульфоланоизоксазолидинов **16-18** (20-54%). Отметим, что увеличение активности реагентов способствовало синтезу бициклов **10, 13, 16** даже на основе наименее активного диена **2**.

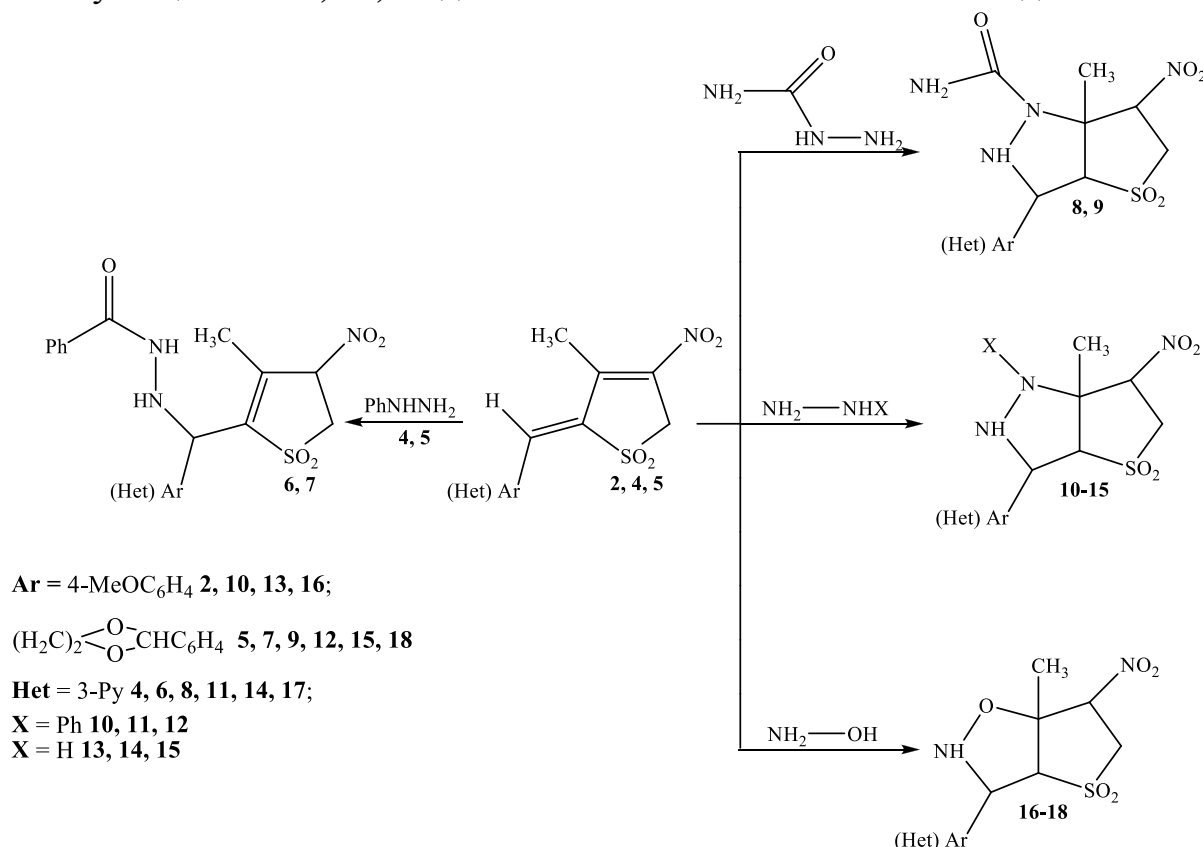


Схема 2

Строение всех синтезированных соединений **2-18** принято на основании данных ЯМР (¹H, ¹³C{¹H}, ¹H-¹³C НМҚС, ¹H-¹³C НМВС), ИК спектроскопии, их состав подтвержден элементным анализом.

Список литературы

1. Берестовицкая В.М., Селиванова М.В., Вакуленко М.И., Ефремова И.Е., Беркова Г.А. 2-Бензилиден-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксид в реакциях с СН-кислотами // ЖОрХ. 2009. Т. 45. Вып. 12. С. 1818-1821.
2. Berestovitskaya V.M., Efremova I.E., Lapshina L.V., Serebryannikova A.V., Gurzhiy V.V., Abzianidze V.V. // Mendeleev Comm. 2015. Vol. 25. N 3. P. 191-192.
3. Серебрянникова А.В. Нитросульфодиены ряда тиолен-1,1-диоксида в реакциях с гидразином, гидроксиламином и их производными. Синтез новых биядерных структур // Дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2018. 159 с.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ КАРБОНИЗАЦИИ В СИСТЕМАХ УГЛЕВОД-АРИЛАМИН

П.С. Крюкова, И.С. Черепанов

УдГУ, Ижевск

cherchem@mail.ru

Продукты термодеструкции углеводов, характеризующиеся повышенным содержанием углерода, в настоящее время являются практически значимыми для получения функционализированных материалов широкого спектра действия, при этом перспективными для синтеза карбонизированных материалов представляются системы углеводов – ариламин [1]. В качестве исходных компонентов нами были выбраны *D*-глюкоза и *n*-толуидин; целевые процессы были реализованы прямым взаимодействием реагентов в колбах с обратным холодильником в среде осушенного этанола (1 ч при поддержании температур термостата равными 70 и 95°C). В регистрируемых в процессе синтеза электронных спектрах поглощения растворов для всех случаев комбинаций реагентов и варьирования условий наблюдается непрерывное поглощение в области 400-650 нм, что свидетельствует об образовании конденсированных продуктов, в том числе, вероятно, ароматического характера [1].

Выделение продуктов из растворов по окончании термостатирования проводилось испарением растворителя и промыванием твердой фазы водой до полного удаления водорастворимых фракций с последующим высушиванием. Синтезированные продукты представляют собой порошки черно-коричневого цвета (65-68% С), нерастворимые в воде и умеренно растворимые в этаноле.

ИК-Фурье спектры (спектральное разрешение 2-4 см⁻¹ при 60 сканах) показывают гетерофункциональную структуру выделенных продуктов, включающую ароматические фрагменты (815, 1518, 1590, 1620 см⁻¹), кислород- и азотсодержащие функциональные группы (1190, 1720, 3200-3400 см⁻¹), а также алифатическую углеводородную составляющую (720, 1430, 2855, 2920 см⁻¹). Функционализация полученных веществ близка к таковой для природных и синтетических углерод-насыщенных материалов [1], что позволяет предположить наличие у них адсорбционной активности в отношении сложных органических молекул. В качестве модельного адсорбата была выбрана натриевая соль оксациллина (NaОХА); поскольку проблема адсорбционного связывания антибиотиков, в том числе ряда β-лактамов, в настоящее время является актуальной [2]. Эксперименты по адсорбции проводились втягиванием (2 ч) с последующим выдерживанием (12 ч) образца продукта (0.08 г) в водном растворе NaОХА (25 мл, 1 г/л). Для промытого и высушенного адсорбента снимались ИК-Фурье спектры, фрагменты которых сопоставлялись со спектрами исходных продуктов карбонизации. Основной проблемой при ИК-спектроскопическом изучении концентрирования вещества на поверхности адсорбента является наложение спектральных полос последнего на ИК-поглощение адсорбата.

На основании анализа характеристических частотных диапазонов продукта карбонизации и NaOXA выбрана наиболее оптимальная для сравнения спектральная область $1740\text{-}1790\text{ cm}^{-1}$, в которой отсутствуют четкие сигналы функциональных групп адсорбента [1] (Рис., А). В то же время в спектре продукта после адсорбции видна полоса при 1764 cm^{-1} , отвечающая колебаниям $\nu_{\text{C=O}}$ лактамного цикла [3].

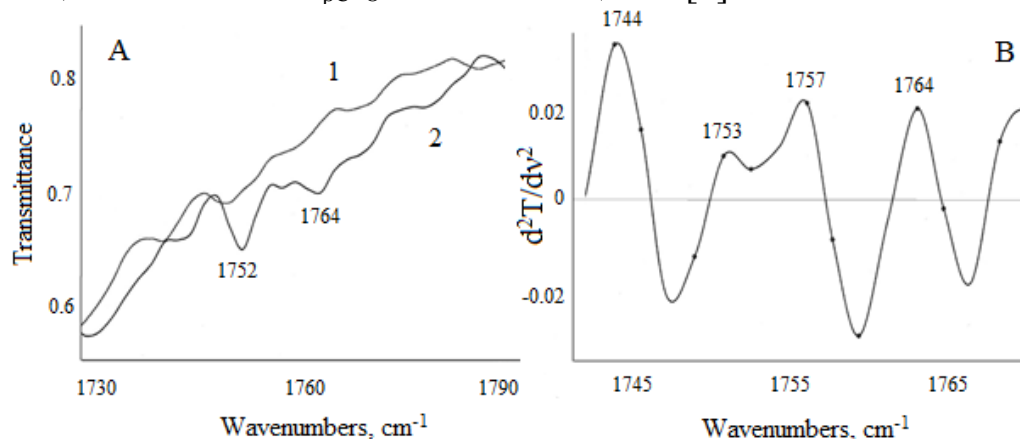
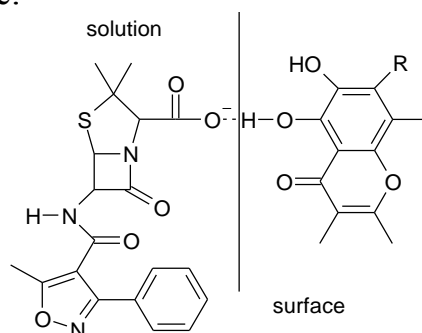


Рис. Фрагменты ИК-Фурье спектров продукта карбонизации, выделенного из системы *D*-глюкоза-*n*-толуидин до (1) и после (2) адсорбционных экспериментов (А); Вторая производная ИК-Фурье спектра продукта после адсорбции NaOXA (В).

Вторые производные полос позволяют улучшить разрешение и детализировать рассмотрение: на Рис., В видны как сигналы при 1744 и 1764 cm^{-1} , так и расщепление полосы при 1752 cm^{-1} , что характерно для β -лактамных фрагментов [3]. Сниженная интенсивность полосы 1764 cm^{-1} в сравнении с дополнительно усиленным сигналом при 1752 cm^{-1} , вероятно, связана с поверхностным взаимодействием, которое, согласно [2], может быть представлено в виде:



Приведенная схема представляется упрощенной и характер взаимодействия функциональных групп NaOXA с адсорбентом еще предстоит детально изучить. Дальнейшие направления исследований планируются в направлении оптимизации методик синтеза в части увеличения выхода целевых продуктов.

Список литературы

1. Черепанов И.С. // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 2018. Вып. 4. С. 118-123.
2. Sellaoui L., Lima E.C, Dotto G.L., Lamine A.B. // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 234. P. 375-381.
3. Gil M., Plumet J., Iza N., Morcillo J. // J. Mol. Struct. 1988. Vol. 174. P. 123-128.

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ТРИ(1-НАФТИЛ)ФОСФИНА И ЕГО ХАЛЬКОГЕНИДОВ

А.А. Кузнецова¹, Р.Р. Исмаилова¹, Д.В. Чачков^{1,2}, С.Ф. Малышева³, В.А. Куимов³, Я.А. Верецагина¹

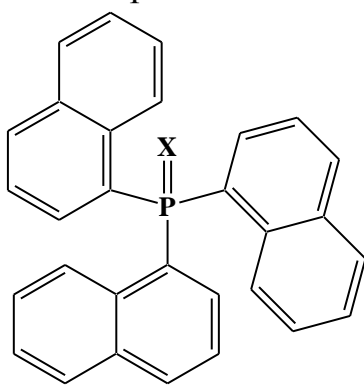
¹ Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ, Казань

² Казанское отделение ФНЦ НИИСИ РАН, Казань

³ Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, Иркутск

kuznetsovaanastan@gmail.com

Тринафтилзамещённые фосфины находят широкое применение в качестве лигандов металлоорганических комплексов, обладающих каталитической активностью и люминесцентными свойствами [1], а также могут применяться в качестве строительных блоков для элементоорганического синтеза.



X = HЭП **1**, O **2**, S **3**, Se **4**

Мы определили полярность в бензоле и диоксане три(1-нафтил)фосфина **1**, три(1-нафтил)фосфиноксида **2**, три(1-нафтил)фосфинсульфида **3** и три(1-нафтил)фосфинселенида **4**, используя второй метод Дебая, и осуществили экспериментальный и теоретический конформационный анализ фосфинов **1-4** методами дипольных моментов и квантовой химии [DFT B3PW91/6-31G(df,p)].

Сопоставление данных по экспериментальной полярности и результатов квантово-химических расчетов показало, что в растворе три(1-нафтил)фосфин и его халькогениды существуют в виде равновесия нескольких конформеров, в которых нафтильные заместители располагаются в виде пропеллера и имеют заслоненную *цис*- или заторможенную *гош*-ориентацию относительно HЭП или связи P=X (X = O, S, Se). Согласно квантово-химическим расчетам, для энергетически предпочтительных конформеров возможно образование внутримолекулярного связывания между одним из атомов водорода нафтильного заместителя и атомом халькогена.

Список литературы

1. Artem'ev A.V., Kuimov V.A., Matveeva E.A., Bagryanskaya I.Yu., Govdi A.I., Vasilevsky S.F., Rakhmanova M.I., Samultsev D.O., Gusarova N.K., Trofimov B.A. // Inorg. Chem. Commun. 2017. Vol. 86. P. 94-97.

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛАЗЫ СЛЮНЫ ПРИ ПСИХОЭМОЦИОНАЛЬНОМ СТРЕССЕ

Д. Н. Курпянова, Е. С. Мухина

Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова», Абакан

elenadocent@mail.ru

Действие на организм человека различных неблагоприятных факторов химической и физической природы, биологических и социальных стрессоров, в том числе и психоэмоционального напряжения, обусловленного учебной деятельностью, усиливает процессы свободнорадикального окисления (СРО). Начальные стадии процесса СРО контролируются супероксиддисмутазой (СОД, КФ 1.15.1.1) и каталазой (САТ, КФ 1.11.1.6). Последняя, являясь одним из значимых показателей активности антиоксидантной системы по такому её звену, как антиперекисная защита, имеет практическое клиничко-биохимическое значение в оценке эндотоксикоза, а также в экологии человека для изучения интоксикаций организма экзогенного происхождения [1]. В связи с чем актуален мониторинг активности каталазы в крови и в ее фракциях (плазме, эритроцитах). В последнее время часто в качестве информативной биологической жидкости используется слюна [2], что открывает новые возможности для внедрения инновационных неинвазивных методов контроля состояния организма человека при стрессовых ситуациях.

Целью настоящего исследования явилось изучение активности каталазы слюны в условиях интенсивной интеллектуальной нагрузки.

В исследовании приняли участие 30 студентов специальности 31.05.01 Лечебное дело Медико-психолого-социального института в возрасте от 19 до 23 лет, признанных соматически здоровыми лицами. От всех участников было получено информированное согласие на участие в данном эксперименте. Стресс-фактором являлась защита курсовой работы. Исследуемый материал (не стимулированная слюна) собирался путём прямого сплевывания в пробирку за 30 минут перед защитой курсовой работы (обследованиём) и спустя 2 недели. Для оценки наличия и степени психоэмоционального стресса измерялись следующие функциональные параметры: систолическое и диастолическое артериальное давление (АД) по Короткову, пульс (ЧСС). Активность каталазы в смешанной слюне определяли по методу М.А. Королюк и др. [3], основанному на способности пероксида водорода связываться с солями молибдата аммония в стойкий комплекс, дающий желтое окрашивание. Статистический анализ выполнен при помощи программы Statistica 8,0 (StatSoft, США) непараметрическим методом с использованием критерия Вилкоксона и критерия ранговой корреляции Спирмена. Описание выборки производили с помощью подсчёта медианы (Me) и межквартильного интервала (от 25% до 75%). Различия считали статистически значимыми при $p \leq 0,05$. За норму были приняты значения физиолого-биохимических показателей в состоянии покоя (до воздействия стресс-фактора). Под воздействием стресс-фактора происходило

повышение частоты пульса с 72,5 (68,0-74,0) до 80,5 (75,0-88,0) ударов в минуту и давления: систолического – с 110,0 (100,0-120,0) до 122,5 (110,0-130,0) мм рт. ст., диастолического – с 72,5 (70,0-80,0) до 75,0 (70,0-90,0) мм рт. ст. Согласно литературным данным, в условиях психоэмоционального стресса активизируется симпатoadреналовая система, в связи с чем изменчивость сердечного ритма и/или прирост систолического АД могут быть использованы в качестве маркеров стресса.

Показано, что активность одного из ферментов первого звена антиоксидантной защиты – каталазы существенно снижается ($p < 0,04$) при психоэмоциональном стрессе: активность САТ (по сравнению с нормой – 100%) составила 50%, что соответствует 3,33 (3,33-6,66) мкат/л. Снижение активности фермента обусловлено, по всей видимости, усилением процессов СРО [3] и сдвигом рН ротовой жидкости в кислую сторону – 5,0 (5,0-6,0), поскольку известно, что активность САТ-фермента проявляется при слабощелочных значениях рН ($pH_{opt} = 7,6$). В целом, нарушение баланса в системе «перекисное окисление липидов – антиоксидантная защита» свидетельствует о снижении приспособительных реакций организма.

Следует заметить, что в современной литературе имеются единичные работы, посвященные анализу показателей суточного мониторинга АД и оксидативного стресса.

Список литературы

1. Безручко Н.В., Рубцов Г.К., Ганяева Н.Б., Козлова Г.А., Садовникова Д.Г. // Вестник ТГПУ (TSPU Bulletin). 2012. №7. С.94-98.
2. Вавилова Т.П., Янушевич О.О., Островская И.Г. Слюна. Аналитические возможности и перспективы. М.: БИНОМ. 2014. 312 с.
3. Коленчукова О.А., Долгушина Е.Н., Рюпина А.А., Кратасюк В.А., Медведева Н.Н. // Гигиена и санитария. 2018. Т.97. №4. С.332-336.

СИНТЕЗ ЭТИЛ-3-НИТРО-3-ХЛОРАКРИЛАТА

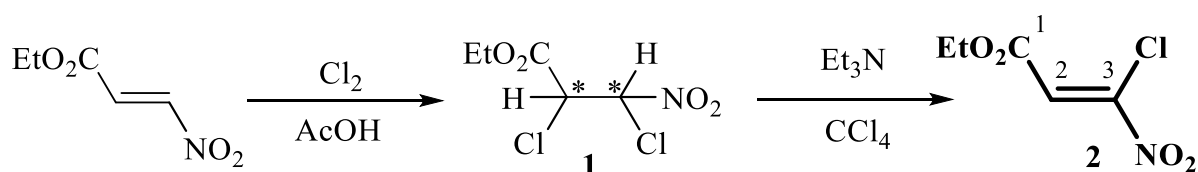
М.А. Курицына, В.В. Пелипко, И.А. Пилипенко, С.В. Макаренко

РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

kohrgpu@yandex.ru

Среди представителей *гем*-галогеннитроакрилатов, к настоящему времени, хорошо изучены *гем*-бромнитроакрилаты, химия которых демонстрирует широкие синтетические возможности [1]. В тоже время, сведения о получении алкил-3-нитро-3-хлоракрилатов в литературе (Reaxys) отсутствуют.

Нами разработан метод синтеза первого представителя *гем*-хлорнитроакрилатов – этил-3-нитро-3-хлоракрилата, по аналогии с методикой синтеза его бромсодержащего аналога [2].



Хлорирование этил-3-нитроакрилата, полученного по методике [3], эквимольным количеством газообразного хлора в растворе ледяной уксусной кислоты приводит к образованию маслообразного продукта – этил-2,3-дихлор-3-нитропропаноата **1** в виде смеси двух диастереомеров (соотношение 13 : 1, по данным спектроскопии ЯМР ¹H) с выходом 80%. Последующее дегидрохлорирование соединения **1** под действием триэтиламина в безводном CCl₄ завершается получением целевого этил-3-нитро-3-хлоракрилата **2** в виде желтого масла с выходом 81%.

Строение полученных соединений **1**, **2** охарактеризовано данными физико-химических методов ИК, УФ и ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁵N спектроскопии с привлечением гетероядерных (НМРС, НМВРС) экспериментов. Так, спектр ЯМР ¹H соединения **2** содержат один набор сигналов протонов всех структурных фрагментов молекулы, что свидетельствует о его стереооднородности; сигнал олифинового протона Н-2 проявляется при 7.48 м.д., что может свидетельствовать, по аналогии с работой [2], о его *цис*-ориентации по отношению к нитрогруппе.

Список литературы

1. Макаренко С.В., Садиков К.Д., Байчурин Р.И. // ХГС. 2018. Т. 54. № 5. С. 502-507.
2. Саркисян З.М., Садиков К.Д., Смирнов А.С., Кужаева А.А., Макаренко С.В., Анисимова Н.А., Дейко Л.И., Берестовицкая В.М. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 6. С. 944-945.
3. Пелипко В.В., Макаренко С.В., Байчурин Р.И., Берестовицкая В.М., Коваленко К.С. // ЖОрХ. 2017. Т. 53. Вып. 12. С. 1765-1773.

СИНТЕЗ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ ИНГИБИТОРА ОБРАТНОГО ЗАХВАТА ДОФАМИНА GBR12909

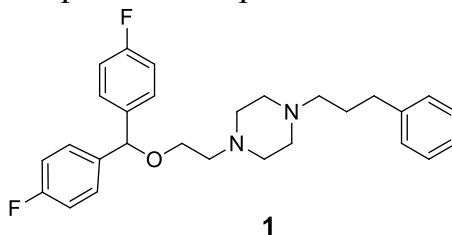
А.В. Лаврова¹, Н.М. Грецкая¹, М.Г. Акимов¹, Э.Р. Мингазов², В.В. Безуглов¹

¹ИБХ РАН им. М.М. Шемакина и Ю.А. Овчинникова, Москва

²ИБР РАН им. Н.К. Кольцова, Москва

alinalavrova1@gmail.com

Дофаминовый транспортёр регулирует концентрацию дофамина, осуществляя обратный захват дофамина из синаптического пространства. Для терапии некоторых нейродегенеративных заболеваний, характеризующихся гибелью дофаминергических нейронов, например, болезни Паркинсона, белок-транспортёр дофамина является потенциальной мишенью. Однако недостаток информации о локализации и регуляции дофаминового транспортёра делает актуальным создание молекулярных инструментов на основе ингибиторов обратного захвата дофамина. Среди ранее описанных ингибиторов дофаминового транспортёра наиболее селективным и высокоаффинным является производное N-замещённого пиперазина GBR12909 **1**. Эти свойства делают молекулу ингибитора GBR12909 привлекательной в качестве шаблона для синтеза его функционализированных производных.



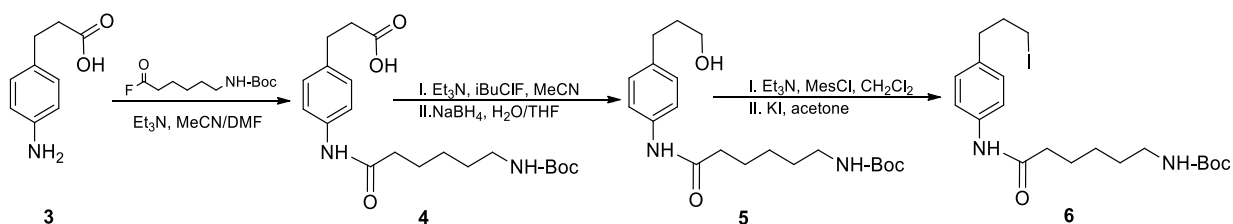
Цель данной работы – разработка метода синтеза новых функционализированных агонистов дофаминового транспортёра на основе ингибитора обратного захвата дофамина GBR12909, пригодных для дальнейшей модификации введением фармакофоров и флуорофоров.

В результате работы впервые синтезированы флуоресцентный аналог ингибитора GBR12909 с BODIPY-FL флуорофором, а также новые функционализированные производные, содержащие amino-, тио- и малеинимидную функциональные группы. Данные соединения были получены посредством разработанной нами модульной схемы синтеза. Согласно этой схеме на первом этапе синтезировали фрагменты **2** и **6**. Фрагмент **2** синтезировали исходя из бис(4-фторфенил)метанола, который превращали в эфир реакцией с хлорэтанолом, а затем полученное соединение конденсировали с избытком пиперазина.

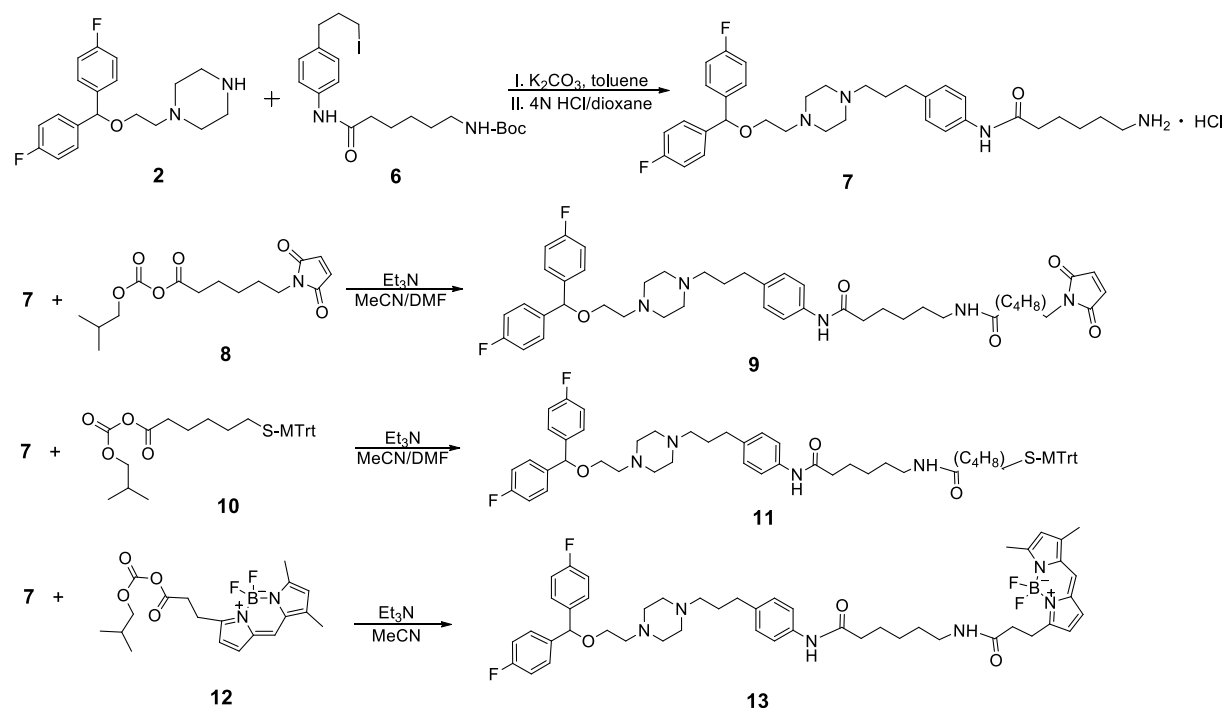
Фрагмент **6** по нашей стратегии должен был сразу содержать линкер на основе 6-аминокапроновой кислоты. Для этого фторангидрид N-восзащищенной 6-аминокапроновой кислоты конденсировали с 3-(4-аминофенил)пропионовой кислотой **3**. Полученное после конденсации соединение **4** имело свободную карбоксильную группу, которую превращали в гидроксильную (соединение **5**) путем восстановления соответствующего смешанного ангидрида боргидридом натрия.

Далее спирт **5** превращали в йод-производное **6** через промежуточное получение мезилата, который после выделения растворяли в ацетоне и кипятили с йодидом калия.

После конденсации фрагментов **2** и **6** получали базовый скаффолд **7** с



линкерным фрагментом, содержащим аминогруппу на дистальном конце молекулы. Далее гидрохлорид **7** модифицировали по аминогруппе взаимодействием со смешанными ангидридами 6-малеимидакапроновой кислоты **8**, S-защищённой 6-меркаптокапроновой кислоты **10** и BODIPY-FL-C3-кислоты **12** и, таким образом, получали ряд новых функционализированных аналогов ингибитора обратного захвата дофамина GBR12909 (соединения **7**, **9**,



11, 13).

Флуоресцентное производное ингибитора обратного захвата дофамина GBR12909 с BODIPY-FL-C3 кислотой (соединение **13**) использовали в экспериментах, которые доказали его интернализацию в клетки феохромоцитомы крысы PC12, а также его специфическое накопление дофаминергическими нейронами. Эти эксперименты доказали, что синтезированное флуоресцентное производное является функциональным аналогом GBR12909.

Структуры целевых и промежуточных соединений охарактеризованы методами масс-спектропии и ЯМР-спектроскопии.

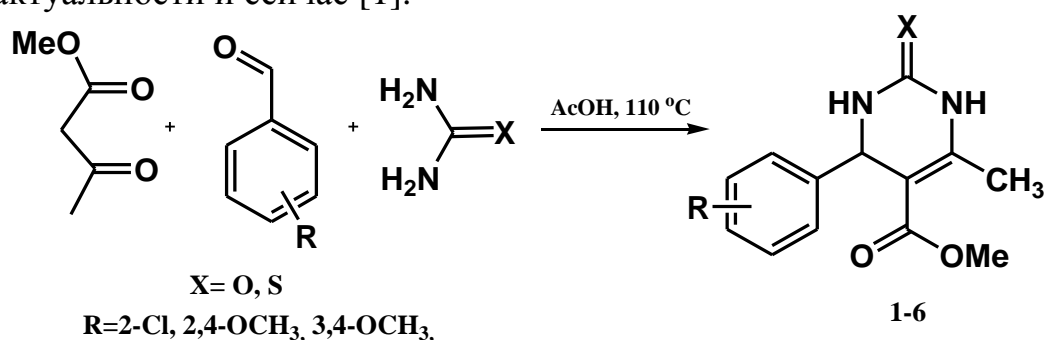
Работа проведена при поддержке Программы научных исследований президиума РАН «Фундаментальные исследования для биомедицинских технологий».

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ БИДЖИНЕЛЛИ

В.Е. Леоненко¹, М.В. Большакова¹, А. Раджапова¹, А.П. Чекалов¹, М.Н. Кривчун², Д.М. Егоров²

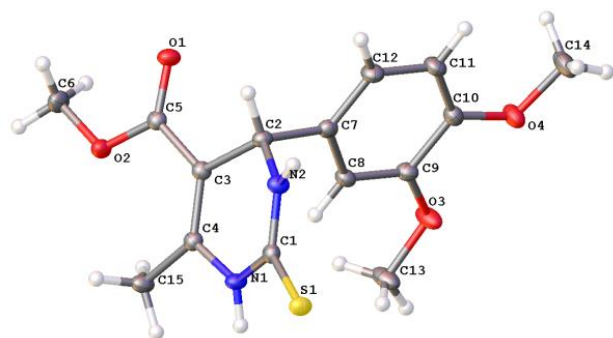
*¹Псковский государственный университет, Псков, ²СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург
diavoly@mail.ru*

Реакция Биджинелли является классическим одnoreакторным методом получения замещенных дигидропиримидинов. В качестве исходных соединений обычно используют 1,3-дикарбонильные соединения, производные мочевины и альдегиды. Классический способ синтеза проводится в этаноле в присутствии соляной кислоты, исследования, направленные на поиск новых условий проведения данной реакции, не теряют актуальности и сейчас [1].



Проведение реакции метилацетоацетата с мочевиной (тиомочевиной) и производными бензальдегида при 110°C в ледяной уксусной кислоте в течении 6-24 часов привело к конечным продуктам **1-6** с выходом до 90 %. Введение в молекулу производных бензальдегида акцепторных заместителей приводит к резкому снижению выходов и существенно замедляет протекание реакции.

Строение полученных соединений **1-6** подтверждено при помощи ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H, ¹³C, дополнительно уточнено с использованием



метода гетероядерной корреляционной спектроскопии ¹H-¹⁵N HMBC, данными масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS-ESI) и однозначно установлено по результатам рентгеноструктурного анализа.

Список литературы

1. Вдовин С.В., Мамедов В.А. // Усп. хим. 2008. Т. 77. Вып. 12. С. 1091-1128.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства науки и высшего образования (№ 4.554.2017/8.9) с использованием оборудования ИЦ СПбГТИ (ТУ) при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00430).

ГИДРАЗИДЫ 4-АРИЛ-2-(2-ПИРРОЛИДОН-1-ИЛ)УКСУСНЫХ КИСЛОТ В РЕАКЦИЯХ С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

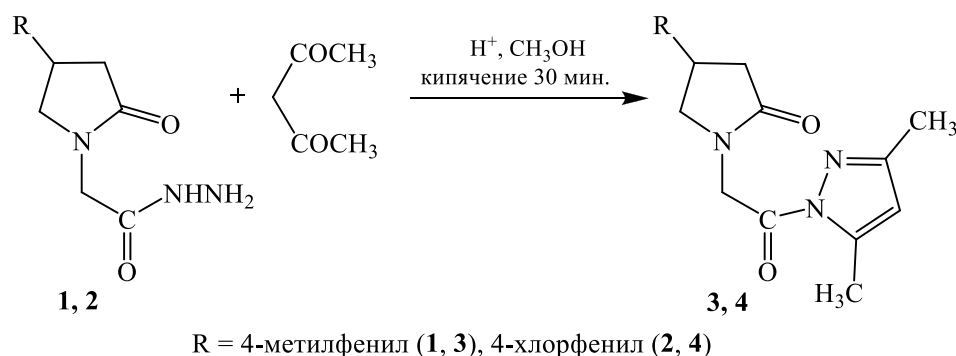
Е.М. Леонтьева, Н.В. Городничева, К.Р. Мохова, О.С. Васильева, Е.С. Остроглядов

РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

kohrgpu@yandex.ru

Структурные аналоги парацетама, сочетающие в одной молекуле фармакофорные фрагменты 2-пирролидона и 3,5-диметилпиразола, соединённые карбонилметильной группой, являются перспективными субстанциями для создания на их основе новых «гибридных лекарственных средств» [1]. Известно, что удобным способом получения подобных соединений могут быть реакции гидразидов пирролидонкарбоновых кислот с ацетилацетоном [2].

Нами изучено взаимодействие гидразидов 2-(2-пирролидон-1-ил)уксусных кислот **1, 2** с ацетилацетоном. Смесь гидразидов **1, 2** с трехкратным избытком ацетилацетона в среде метанола кипятили в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты в течение 30 минут и получали целевые 4-арил-1-[(3,5-диметилпиразол-1-ил)карбонилметил]-2-пирролидоны **3, 4** с выходами 74 и 76 %, соответственно.



Строение синтезированных соединений **3, 4** подтверждено совокупностью методов ИК, ЯМР¹H, ¹³C спектроскопии. В спектрах ЯМР¹³C соединений **3, 4** наряду с сигналами атомов углерода лактамного цикла и линейного фрагмента присутствуют характерные сигналы пиразольного цикла. Корректность отнесения сигналов протонов и атомов углерода в спектрах ЯМР¹H и ¹³C{¹H} подтверждено использованием НМРС и НМВС экспериментов.

Список литературы

1. Meunier B. // Acc. Chem. Res. 2007. Vol. 41. N 1. P. 69-77.
2. Городничева Н.В., Васильева О.С., Остроглядов Е.С., Едиханова В.Ю., Макаренко С.В. // Сборник тезисов VIII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием) «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2018». СПб.: Издательство СПбТИ(ТУ). 2-5 апреля 2018. С. 208.

РЕГИО- И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРОНОВ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ АЛЛЕНАМИ

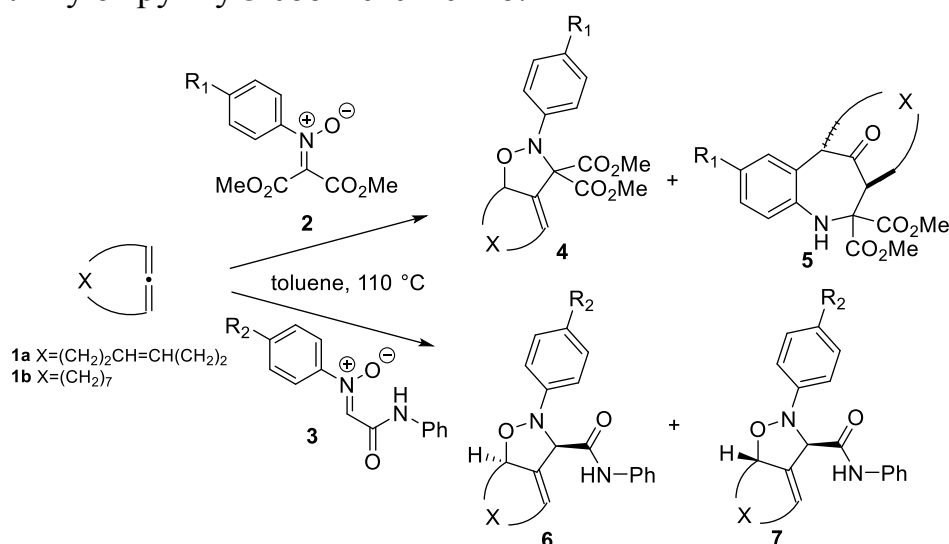
А.А. Макарова, Е.М. Ефремова

СПбГУ, Санкт-Петербург

st048784@student.spbu.ru

Изоксазолидины нашли широкое применение в органическом синтезе, в частности при получении различных алкалоидов, например, производных пирролизидина, хинолизидина, индолизидина и тропана [1]. Одним из наиболее удобных и широко изученных методов синтеза, замещенных изоксазолидинов, является реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения нитронов к связи С=С. Ранее наша исследовательская группа проводила исследования взаимодействия 1,3-диполей с неактивированными алленами (N-пропадиениндол [2], арилаллены [3]). Реакции нитронов с циклическими алленами прежде не изучались.

В работе рассматривалось взаимодействие диенов **1** с кето- и альдонитронами, содержащие две сложноэфирные **2** группы или одну карбамоильную группу **3** соответственно.



Проведенные исследования показали, что в ходе реакции преимущественно образуется 4-метиленизоксазолидин (51-82%). В случае с кетонитронами **2** реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения идет с образованием двух различных по структуре продуктов. Минорный продукт **5** образуется вследствие перегруппировки из 5-метиленизоксазолидина. С карбамоильными нитронами **3** циклоприсоединение идет с преобладанием *цис*-4-метиленизоксазолидина **6**.

Список литературы

1. Irlapati N.R., Baldwin J.E., Adlington R.M., Pritchard G.J., Cowley A.R. // *Tetrahedron*. 2005. Vol. 61. N 7. P. 1773-1784.
2. Efremova M.M., Novikov A.S., Kostikov R.R., Panikorovsky T.L., Ivanov A.V., Molchanov A.P.// *Tetrahedron*. 2018. Vol. 74. N 1. P. 174-183.
3. Malinina J., Tran T.Q., Stepanov A.V., Gurzhiy V.V., Starova G.L., Kostikov R.R., Molchanov A.P.// *Tetrahedron Lett*. 2014. Vol. 55. N 27. P. 3663-3666.

СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, СФОРМИРОВАННЫХ В СРЕДЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

Д.А. Мичуров, О.Ю. Колосова, В.И. Лозинский

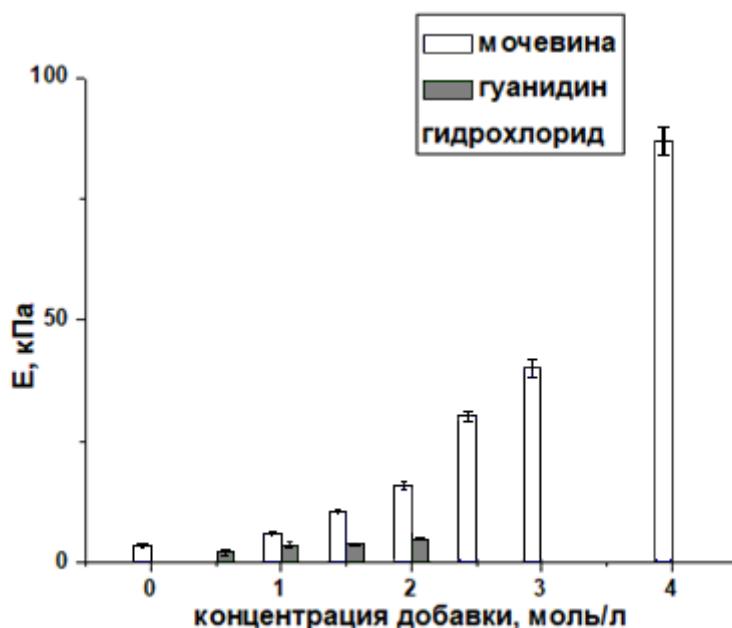
ИНЭОС РАН, Москва

Dmitriial7.8@gmail.com

Криогели на основе поливинилового спирта (ПВС) представляют большой интерес как в научном, так и в прикладном аспектах. Эти полимерные материалы нашли широкое применение в биотехнологии, медицине, пищевой промышленности и др. Во многом этот интерес обусловлен превосходными механическими, диффузионными и теплофизическими свойствами криогелей ПВС, доступностью самого полимера, его нетоксичностью и биосовместимостью, а также относительной несложностью методики формирования геля (замораживание, выдерживание в замороженном состоянии и последующее оттаивание).

Известно, что введение низкомолекулярных добавок в исходный раствор поливинилового спирта влияет на свойства образующихся криогелей ПВС. Так, присутствие космотропных добавок (трегалозы или гидроксипролина) приводит к увеличению жесткости и теплостойкости криогелей. В то же время присутствие хаотропных агентов ингибирует межмолекулярное связывание ОН-групп полимера, в результате чего наблюдается снижение значений модулей упругости и температуры плавления криогелей ПВС [1].

В данной работе нами было изучено влияние растворителя (диметилсульфоксида) и низкомолекулярных добавок (различной концентрации) на реологические и теплофизические свойства криогелей ПВС.



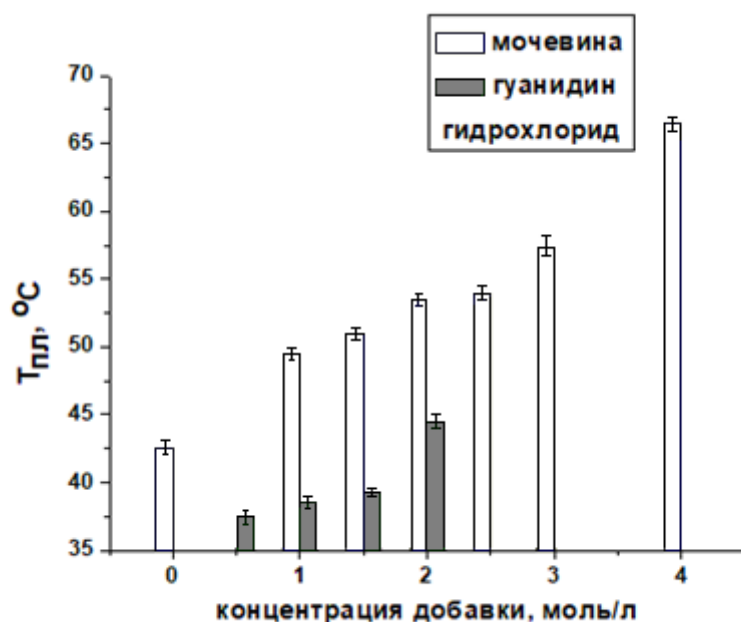


График 1. Зависимость модуля Юнга и температуры плавления от концентрации добавок. Условия формирования криогелей: концентрация ПВС 10 г/дл, температура замораживания $-21,6^{\circ}\text{C}$, время замораживания - 12 ч, скорость нагревания замороженных образцов при их оттаивании – $0.03^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Было показано, что с повышением исходных концентраций добавок возрастают как значения модуля упругости, так и значения температуры плавления криогелей.

Таким образом, обнаружен эффект аномального воздействия добавок органических хаотропов на криотропное гелеобразование ДМСО-растворов поливинилового спирта.

Список литературы

1. Kolosova O.Yu., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I., Lozinsky V.I. // Eur. Polym. J. 2018. Vol. 102. P. 169-177.

ПОЛУЧЕНИЕ СОПРЯЖЕННОГО ПОЛИМЕРА TQ1 ПО РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ГЕТЕРОАРИЛИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЯХ

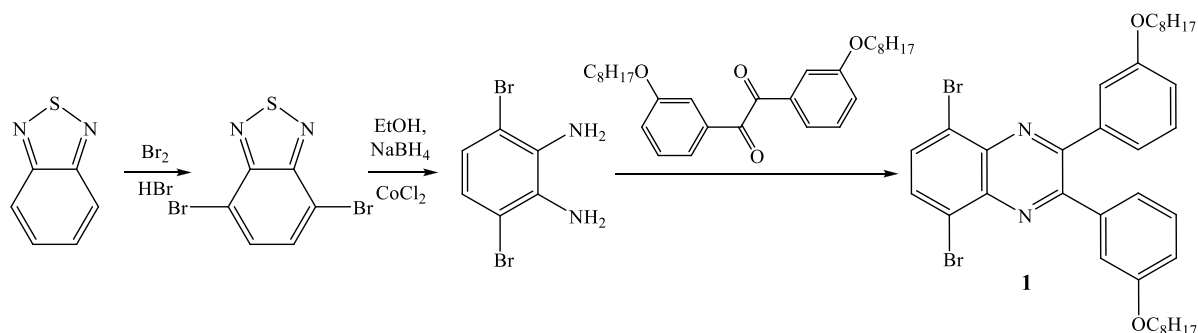
И.И. Новиков¹, А.В. Аккуратов², П.А. Трошин²

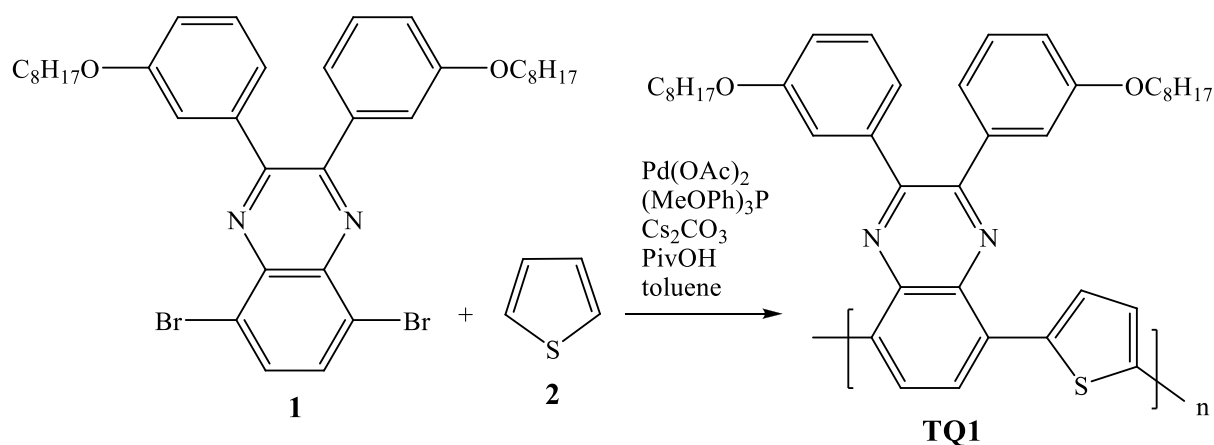
¹Военно-медицинская Академия им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург
²Институт проблем химической физики РАН, 142432, г. Черноголовка

iihow2000@gmail.com, troshin@cat.icp.ac.ru

В связи с сокращением на Земле запасов традиционного топлива (нефти, газа, угля и т.п.) перед человечеством остро стоит проблема поиска альтернативных источников энергии. Таким источником служит солнечный свет, который можно преобразовывать в электрическую энергию с помощью солнечных батарей. Среди существующих фотопреобразователей большое внимание исследователей уделено разработке органических солнечных батарей (ОСБ) [1]. Они обладают рядом преимуществ над кремниевыми батареями, среди которых можно отметить гибкость, легкость, полупрозрачность. Важно, что для производства ОСБ будут применяться дешевые печатные технологии, что снизит стоимость устройств и вырабатываемой ими энергии. В качестве фотоактивного слоя в ОСБ часто используют донорные сопряженные полимеры в комбинации с электроноакцепторными соединениями (производное фуллерена и др.). В основном, сопряженные полимеры получают по реакциям *кросс*-сочетания Стилле или Сузуки, что требует получения токсичных (станнаны) и сложно синтезируемых (эферы бороновых кислот) соединений. В нашей работе мы впервые сообщаем о применении реакции прямого гетероарилирования (ПГ) [2] как более простого и «экологичного» метода получения перспективного полимера – **TQ1**. Нам удалось найти оптимальные условия проведения синтеза, что привело к получению качественного полупроводникового материала, обеспечившего КПД солнечных батарей около 5%. Эти показатели сопоставимы с эффективностями преобразования света в ОСБ на основе **TQ1**, полученного по реакции Стилле [3].

Получение полимера многостадийный процесс, завершающей стадией которого является реакция прямого гетероарилирования:





На основе полимеров **TQ1** были изготовлены органические солнечные батареи классической архитектуры. Вольтамперные характеристики солнечных батарей измерялись при облучении светом солнечного симулятора KHS Steuernagel со спектром AM1.5G (мощность светового потока 100 мВт/см²). Полученные данные представлены в таблице:

*Характеристики органических солнечных батарей на основе полимеров **TQ1**, **TQ1 st** с производным фуллерена [70] PCBM*

Композит	V_{OC} , мВ	J_{SC} , мА/см ²	FF, %	PCE, %
TQ1/[70]PCBM	823	11,7	50	4,9
TQ1st/[70]PCBM	833	10,0	59	4,9

Таким образом, впервые более простым и «экологичным» методом получен перспективный сопряженный полимер **TQ1** по реакции прямого гетероарилирования. Показан большой потенциал данного метода для практического использования в синтезе электронодонорных сопряженных полимеров. КПД органических солнечных батарей на основе **TQ1** составила 5 %. Полученные результаты открывают большие возможности для экологичного и малозатратного производства сопряженных полимеров в больших масштабах.

Список литературы

1. Tang C.W. // Appl. Phys. Lett. 1986. Vol. 48. N 2. P. 183-185.
2. Kowalski S., Allard S., Zilberberg K., Riedl T., Scherf U. // Prog. Polym. Sci. 2013. Vol. 38. N 12. P. 1805-1814.
3. Troshin P.A., Koeppel R., Peregudov A.S., Peregudova S.M., Egginger M., Lubovskaya R.N., Sariciftci N.S. // Chem. Mater. 2007. Vol. 19. N 22. P. 5363-5372.

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ФЕНОЛЫ – СН-КИСЛОТНЫЕ КОМПОНЕНТЫ В МНОГОКОМПОНЕНТНОМ СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

В.О. Новикова, В.Д. Дяченко

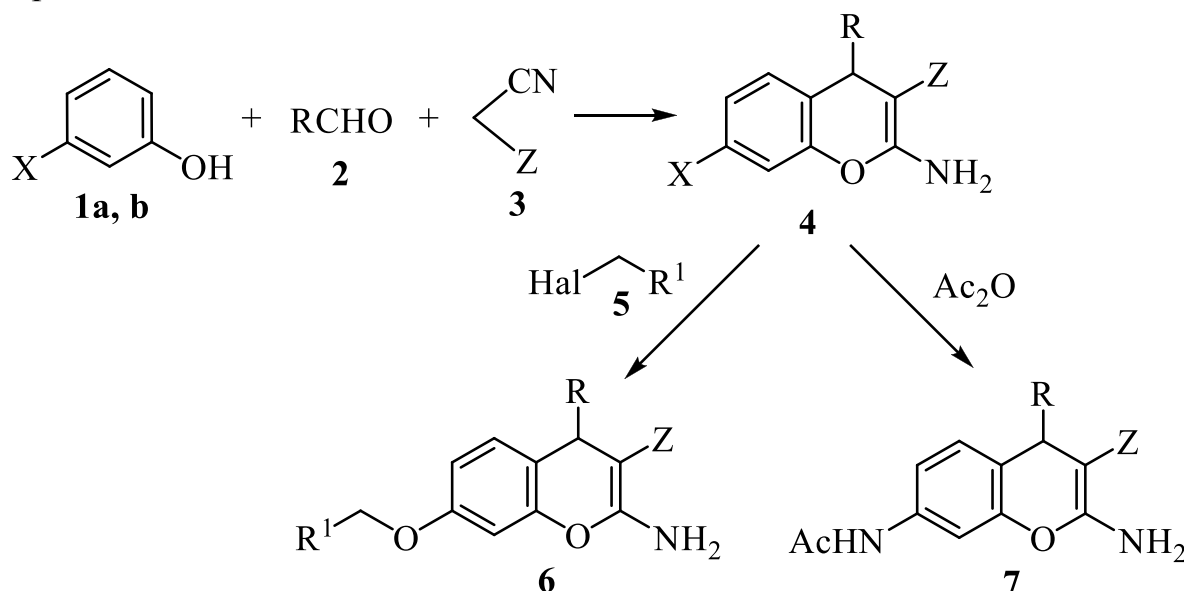
ЛНУ им. Тараса Шевченко, г. Луганск

viktoriya-novikova.novikova@yandex.ru

Производные фенола широко представлены в природе, они интенсивно изучаются на протяжении многих лет. Вещества данного класса гетероциклов являются полупродуктами в синтезе биологически активных веществ, что и обуславливает постоянный интерес к ним биологов и химиков.

В настоящем исследовании установлено, что при взаимодействии резорцина **1a** или 3-аминофенола **1b** с ароматическими и гетероароматическими альдегидами **2** и СН-кислотами **3** в мягких условиях получены функционализированные 4*H*-хромены **4**. Алкилирующие реагенты **5** взаимодействуют с соединениями **4** в присутствии КОН с образованием продуктов реакции Вильямсона – простых эфиров **6**, которые можно синтезировать одnoreакторно исходя из фенолов **1**, альдегидов **2**, СН-кислот **3** и алкилгалогенидов **4**.

Ацилирование соединений **4** уксусным ангидридом при кипячении происходит региоселективно по аминогруппе бензольного кольца молекулы **4**, приводя к амидам **7**.



X = OH (a), NH₂ (b); Z = CN, COOAlk; Alk = Me, Et, (CH₂)₅Me;

R = Ar, Het; Hal = Cl, Br, I.

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК-, масс- и ЯМР ¹H-спектроскопии.

ТРИТИЛИРОВАНИЕ NH-НЕЗАМЕЩЕННОГО 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА

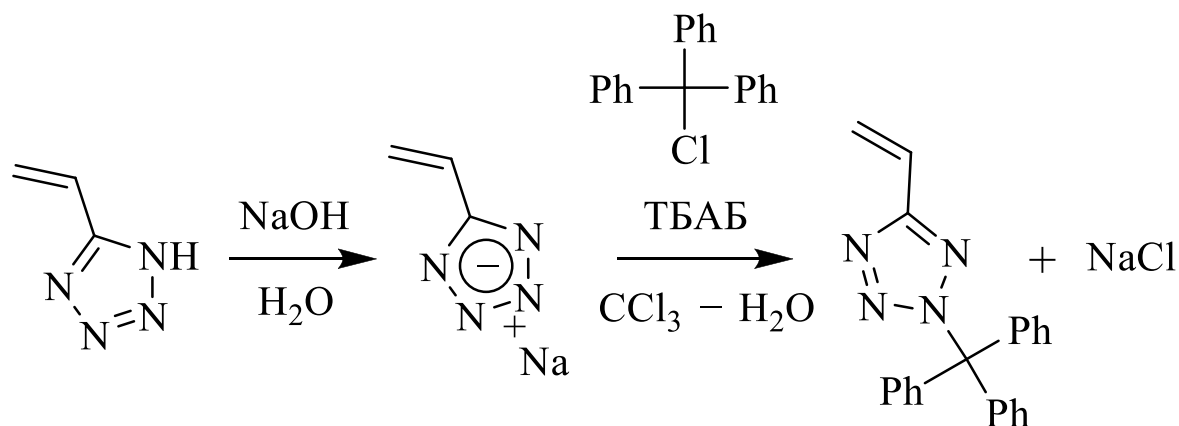
О.С. Осипова, Д.М. Крыгина, Н.Т. Шманёва, Ю.Н. Павлюкова, В.А. Островский

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург

hope_7@icloud.com

На основе кросс-сочетания по Хеку с участием 2-метил-5-винилтетразола недавно синтезированы и исследованы биядерные гетероциклические системы, представляющие интерес как биологически активные вещества [1]. Однако, NH-незамещенный 5-винилтетразол не вступает в реакцию Хека. Мы полагаем, что в данном случае образуется комплекс NH-незамещенного цикла с катализатором. Возможным решением данной проблемы является региоселективное блокирование NH-незамещенного гетероцикла подходящей защитной группой. Такой защитной группой может служить трифенилметильный (тритильный) заместитель.

Нами предложен метод региоселективного введения тритильной группы по эндоциклическому атому азота N² тетразольного кольца. Алкилирование NH-незамещенного 5-винилтетразола трифенилхлорметаном проводили в системе хлороформ – вода в присутствии катализатора межфазного переноса тетрабутиламмоний бромида (ТБАБ) при температуре 40°C.



Строение и состав 2-тритил-5-винилтетразола подтверждены методами ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР и элементным анализом.

Данный метод введения защитной группы может быть использован как дебютная стадия синтеза по Хеку биядерных азотсодержащих гетероциклических систем, содержащих NH-незамещенный тетразольный цикл.

Список литературы

1. Лисакова, А.Д., Рябухин Д.С., Трифонов Р.Е., Островский В.А., Васильев А.В. // ЖОрХ. 2015. Т. 51. Вып. 2. С. 300-301.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00566-а).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ С ОДНИМ ИЛИ НЕСКОЛЬКИМИ АСИММЕТРИЧЕСКИМИ АТОМАМИ УГЛЕРОДА

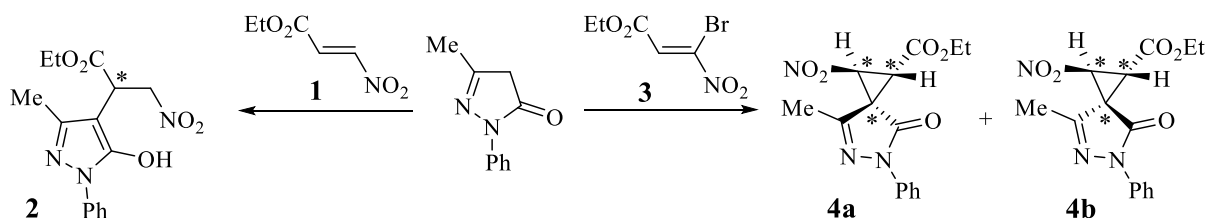
М.М. Павченко, В.В. Пелипко, Р.И. Байчурина, С.В. Макаренко

РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

kohrgpu@yandex.ru

Спектроскопия ЯМР как на заре своего появления, так и в настоящее время активно используется для решения задач органической химии, связанных с определением строения и выявлением особенностей тонкой структуры органических соединений [1].

Интересными объектами, на примере которых могут быть наглядно показаны возможности такого структурного анализа, являются продукты, получаемые на основе нитро- и бромнитроакрилатов. При этом данные соединения могут содержать в своём составе один или несколько асимметрических атомов углерода. Действительно, взаимодействие этил-3-нитроакрилата **1** с представителем циклических СН-кислот – 1-фенил-3-метилпиразол-5-оном – приводит к получению нитропропаноата **2**, содержащего в своей структуре один асимметрический атом углерода. В то же время, реакция бромнитроакрилата **3** с этой же СН-кислотой [2] в присутствии ацетата калия приводит к формированию спиросочлененных циклопропанов **4a**, **4b** – продуктов трансформации первоначально образующегося аддукта Михаэля по пути внутримолекулярного С-алкилирования [3]. В структуре этих нитроспирокарбогетероциклов присутствует уже несколько асимметрических атомов.



Наличие в структуре Михаэлевского аддукта **2** асимметрического атома углерода обуславливает проявление сигналами протонов в спектрах ЯМР ^1H групп $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})$ и CH_2NO_2 эффекта диастереотопии [1].

Действительно, при анализе спектра ЯМР ^1H соединения **2** сигналы протонов метиленовой группы сложноэфирного фрагмента наблюдаются в виде двух дублетов кватретонов при 4.09 и 4.13 м.д. ($^2J_{\text{AB}}$ 10.9, 3J 7.1 Гц). Протоны CH_2NO_2 группы и метиновый протон H^{C} в спектрах ЯМР ^1H формируют спиновую систему АВС типа: при этом сигналы метиленовых протонов проявляются на спектре в виде двух дублетов дублетов при 4.63 и 5.11 м.д. ($^2J_{\text{AB}}$ 14.5 Гц), а сигнал метинового протона H^{C} – в виде дублета дублетов при 4.3 м.д. ($^3J_{\text{AC}}$ 6.1, $^3J_{\text{BC}}$ 8.8 Гц). Дополнительным подтверждением представленного отнесения являются результаты ^1H - ^1H dqf-COSY эксперимента.

При взаимодействии этил-3-бром-3-нитроакрилата с 1-фенил-3-метилпиразол-5-оном образуется смесь двух диастереомерных продуктов **4a** и **4b**, которую удаётся разделить методом колоночной хроматографии на силикагеле.

Жёсткофиксированная структура каждого из диастереомеров дает возможность однозначной интерпретации результатов, получаемых на основе спектроскопии ЯМР. Значение вицинальной константы спин-спиновой взаимодействия протонов C^1H и C^2H циклопропанового кольца (для **4a**: C^2H : 3.95 м.д., д, $^3J_{H^1H^2}$ 6.3 Гц; C^1H : 5.25 м.д., д, $^3J_{H^1H^2}$ 6.3 Гц; для **4b**: C^2H : 3.73 м.д., д, $^3J_{H^1H^2}$ 6.4 Гц; C^1H : 5.37 м.д., д, $^3J_{H^1H^2}$ 6.4 Гц) позволяет приписать им *транс*-расположение, что согласуется с литературными данными для структурно близких соединений. Убедительным подтверждением этой гипотезы являются результаты экспериментов NOESY. В частности, в спектре 1H - 1H -NOESY диастереомера **4a** (рис. 1) протон C^1H при этоксикарбонильной группе образует кросс-пики с протонами CH_3 -группы пиразолонового цикла. При этом соседний к нему вицинальный протон C^2H-NO_2 , этой же корреляции на спектре не обнаруживает. В спектре 1H - 1H -NOESY диастереомера **4b** (рис. 2) наблюдается обратная картина – сигнал протона C^2H образует кросс-пики с сигналом протонов CH_3 -группы.

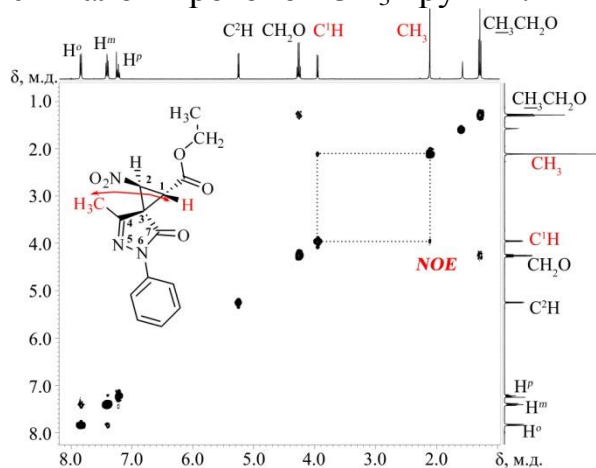


Рис. 1. Спектр 1H - 1H NOESY ($CDCl_3$) соединения **4a**.

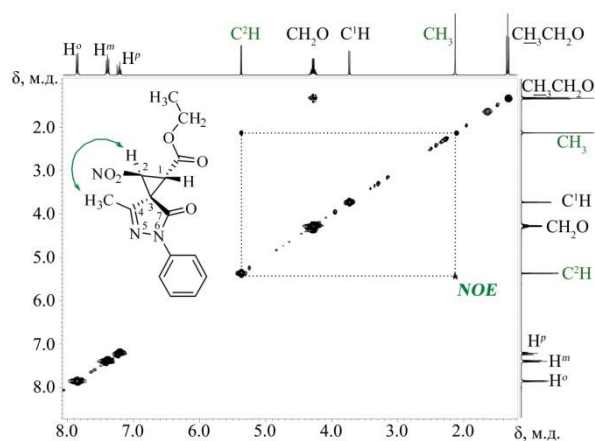


Рис. 2. Спектр 1H - 1H NOESY ($CDCl_3$) соединения **4b**.

Полученные экспериментальные данные и сделанные на их основе выводы полностью подтверждаются результатами изучения нитроспироциклопропана **4a** методом рентгеноструктурного анализа.

Список литературы

1. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. С. 93.
2. Пелипко В.В., Макаренко С.В., Байчурин Р.И., Берестовицкая В.М., Коваленко К.С. // ЖОрХ. 2017. Т. 53. Вып. 12. С. 1765-1773.
3. Пелипко В.В., Макаренко С.В., Байчурин Р.И. // Сборник тезисов VIII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием) "НЕДЕЛЯ НАУКИ-2018". СПб.: Издательство СПбТИ(ТУ). 2-5 апреля 2018. С. 73.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ЛИТЬЕВЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

К.В. Петренко¹, М.В. Рылкина¹, А.Г. Шарипова²

¹УдГУ, ²ООО НПФ «Полипласт», Ижевск

petrenkocris@gmail.com

Литьевые полиуретаны (ПУ) широко используются во многих отраслях промышленности: увеличились объемы использования ПУ эластомеров в автомобильной промышленности для производства автопокрышек, автомобильных бамперов и т.д., для покрытия различных валков, роликов, колес, для защиты изделий из металла от абразивного износа и в нефтехимической промышленности.

ПУ обладает уникальным сочетанием высокой износостойкости наряду с высокими эластичностью и твердостью, высокими прочностными характеристиками. Поэтому изделия из ПУ часто эксплуатируются в условиях абразивного воздействия. Однако однозначных выводов в литературе о влиянии структуры и свойств на величину износостойкости нет. Очень трудно сопоставлять между собой результаты по истиранию, получаемые разными методами, вследствие различия условий их проведения.

Потому актуальным является установление взаимосвязи между химическим составом, структурой и физико-механическими свойствами ПУ, а также поиск оптимальных рецептур получения ПУ-материала с высоким комплексом физико-механических и эксплуатационных характеристик, включающих высокую стойкость к абразивному износу.

В данной работе для синтеза литьевых ПУ использовали сложные и простые полиэферы, диизоцианаты [2,4-толуилендиизоцианат (2,4-ТДИ), ТДИ 80/20 (смесь изомеров 2,4- и 2,6-ТДИ в соотношении 80 и 20 % масс.), нафтилендиизоцианат (НДИ), 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ)] и различные отвердители цепи.

Стандартные физико-механические испытания эластомеров проводили согласно ГОСТам. Молекулярную массу полимерной цепи между узлами разветвления (M_c) определяли методом равновесного модуля.

Было выявлено, что наиболее износостойкими являются ПУ на основе МДИ, который имеет жесткую структуру, благодаря наличию двух ароматических ядер в молекуле, что способствует увеличению межмолекулярного взаимодействия полимерных цепей. Стойкость к истиранию уменьшается в ряду МДИ, НДИ, 2,4-ТДИ, ТДИ 80/20, т.е. по мере увеличения твердости и степени поперечного сшивания. ПУ на основе сложных полиэфиров имеют более высокие значения физико-механических показателей по сравнению с ПУ на основе простых полиэфиров вследствие более сильных межмолекулярных взаимодействий. Уменьшение молекулярной массы простого полиэфира приводит к значительному увеличению прочности материала, его износостойкости.

НОВОЕ МОДИФИЦИРОВАННОЕ ПРОИЗВОДНОЕ ХЛОРИНА КАК ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЙ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОР И АНТИОКСИДАНТНЫЕ МЕХАНИЗМЫ В КЛЕТКАХ АДЕНОКАРЦИНОМЫ ЯИЧНИКА, РЕЗИСТЕНТНЫХ К ЦИСПЛАТИНУ

А.С. Петрова¹, А.В. Зайцев², В.А. Ольшевская², В.В. Татарский³, Андреев Я.А.⁴,
Е.В. Калинина¹, А.А. Штиль³

¹Российский университет дружбы народов, Москва;

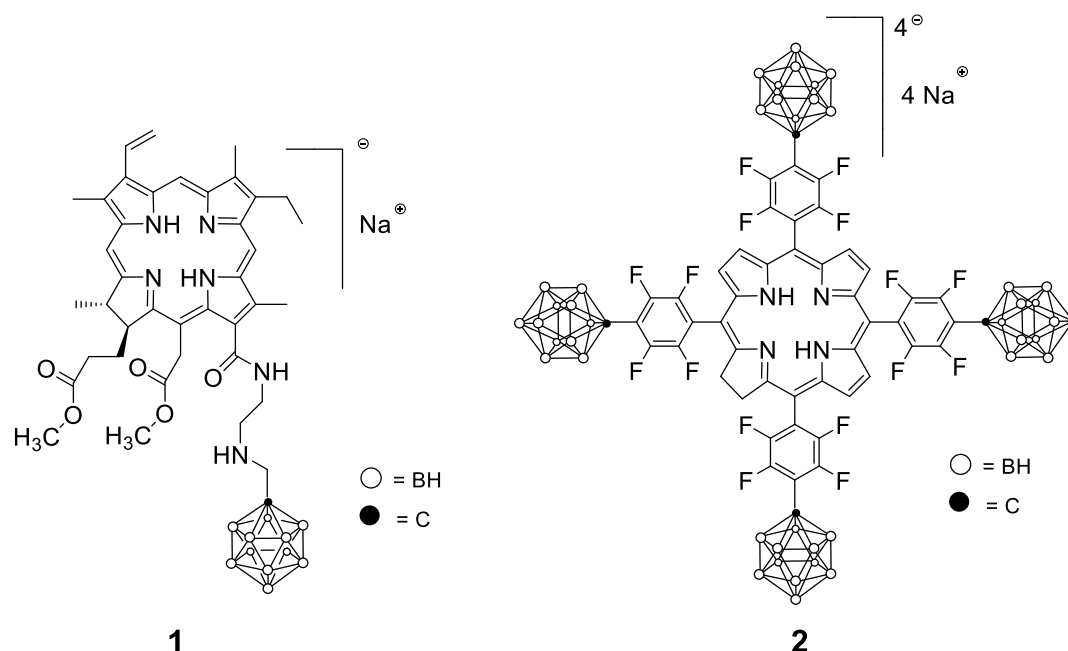
²Институт элементоорганических соединений имени А.Н.Несмеянова РАН,
Москва;

³Российский онкологический научный центр имени Н.Н.Блохина, Москва;

⁴Институт биоорганической химии имени акад. М.М.Шемякина и Ю.А.Овчинникова РАН,
Москва

albina.s.petrova@yandex.ru

Химические модификации тетрапиррольных соединений проводятся для оптимизации их характеристик как противоопухолевых фотосенсибилизаторов. Конъюгация борных кластеров к периферическим группам порфиринов и хлоринов может повысить способность вызывать фотонекроз. Этот эффект связан с повышенным сродством борхлоринамида **1** к клеточным мембранам. Предположив, что повышенная амфифильность усилит терапевтический эффект, была синтезирована водорастворимая тетранатриевая соль 5,10,15,20-тетракис[4-(1-карба-клозо-додекакарборан-1-ил)тетрафторфенил]-17,18-дигидропорфирина **2**.



Была проведена оценка темновой токсичности (МТТ-тест) производного **2** (ФБХ, фторборхлорин), внутриклеточного накопления (проточная цитометрия) и гибели клеток при фотоактивации ФБХ (флуоресцентная микроскопия), а также оценка экспрессии генов методом

количественной полимеразной цепной реакции в реальном времени (RT-qPCR).

Фторборхлорин, содержащий не только карбораны, но и атомы фтора, лучше накапливался в клетках глиомы крысы (С6) по сравнению с **1**, содержащим только атомы бора. Максимум внутриклеточного накопления ФБХ в опухолевых клетках достигался за 36-48 ч. Установлено, что ФБХ обладает низкой темновой токсичностью ($IC_{50} > 50$ мкМ).

В работе была использована линия аденокарциномы яичника SKOV-3 и сублиния SKOV-3/CDDP, устойчивая к цисплатину. В отличие от клеток аденокарциномы яичника SKOV-3 в сублинии SKOV-3/CDDP, устойчивой к цисплатину, выявлено изменение экспрессии генов, контролирующих клеточный редокс-статус: 4-кратное снижение экспрессии гена НАДН-оксидазы (*NOX5*), 3-кратное увеличение экспрессии гена глутатионпероксидазы (*GPx1*) и рост мРНК супероксиддисмутазы (*SOD1* и *SOD2* в 1,7 раза; *SOD3* в 2 раза).

Освещение клеток SKOV-3 и SKOV-3/CDDP (20 мин., 30 Дж/см²) после инкубации с 5 мкМ ФБХ приводило к быстрой (в первые минуты) гибели, сопровождавшейся выраженными изменениями морфологии и включением иодида пропидия – признаками некроза. Следовательно, выявленные изменения механизмов антиоксидантной защиты в клетках, резистентных к цисплатину, не препятствуют их летальному повреждению при фотоактивации ФБХ.

Низкая темновая токсичность, водорастворимость и возможность индукции нерепарируемого фотоповреждения опухолевых клеток (чувствительных и устойчивых к цисплатину) позволяют рассматривать ФБХ в качестве перспективного кандидата в лекарственные препараты.

Список литературы

1. Moisenovich M.M., Ol'shevskaya V.A., Rokitskaya Y.I., Ramonova A.A., Nikitina R.G., Savchenko, A.N., Tatarskiy Jr. V.V., Kaplan M.A., Kalinin V.N., Kotova E.A., Uvarov O.A., Agapov I.I., Antonenko Yu.N., Shtil A.A. // PLoS One. 2010. Vol. 5. N 9. e12717 (13 p.).

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС НАБУХАНИЯ ПОЛИАМФОЛИТНОГО ГИДРОГЕЛЯ

Ю.А. Петрова, И.С. Баржеева, Т.А. Суставова, В.А. Липин

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД., Санкт-Петербург

sustebrother@mail.ru

В настоящее время гидрогели имеют широкое применение в различных областях, в частности, полимерные гидрогели амфотерного типа используются в качестве сорбентов. На процесс набухания амфотерного гидрогеля значительное влияние оказывает pH среды, что обусловлено наличием в его мономерных звеньях противоположно заряженных функциональных групп.

Был получен гидрогель на основе акриловой кислоты и этилендиамина по оригинальной методике [1]. Степень замещения карбоксильных групп на аминные составила 50%. Поведение процесса набухания определяли при разных значениях pH среды, используя 0,1 н. HCl и 0,1 н. NaOH. В результате исследования была получена зависимость (рис.1). Минимум на кривой (при pH = 4) связан с полной диссоциацией карбоксильных групп амфотерного гидрогеля. Максимум (при pH = 6,98), вероятнее всего, соответствует полной диссоциации аминных групп гидрогеля.

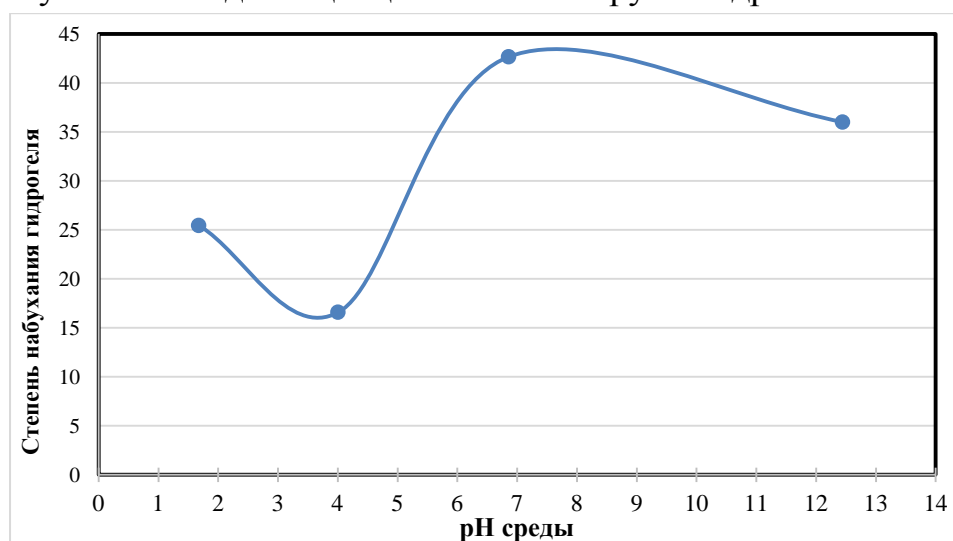


Рис.1. Влияние pH среды на степень набухания гидрогеля

Список литературы

1. Sustavova T.A., Lipin V.A., Evdokimov A.N. Synthesis of polyampholyte on the ground of polyacrylamide and secondary amine MODERN PROBLEMS OF POLYMER SCIENCE Program of 14th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists November 12 – 14, 2018 Saint Petersburg P. 78.

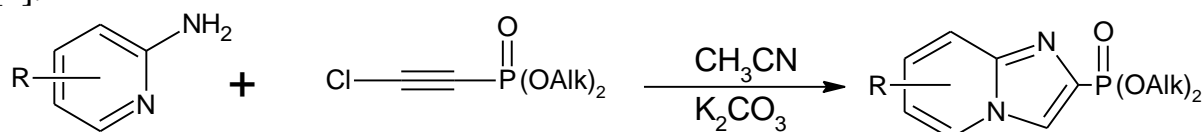
ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРЕТИНФОСФОНАТОВ С 2-ГИДРАЗИНИЛХИНОЛИНОМ

А.А. Петросян, А.С. Крылов, Ю.Л. Питерская, А.В. Догадина

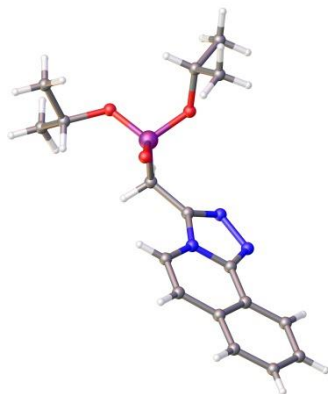
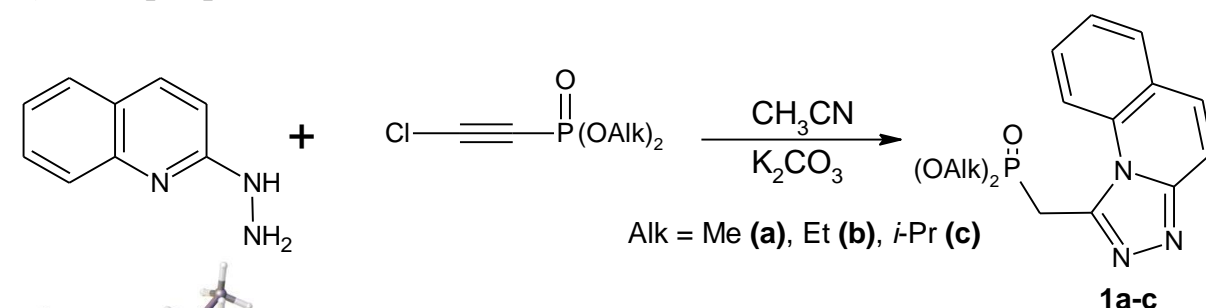
СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

pit_a@mail.ru

Ранее было показано, что реакция хлорэтинфосфонатов с 2-аминопиридинами, проводящаяся при перемешивании реагентов в ацетонитриле при комнатной температуре, проходит региоселективно, с последующим образованием 2-фосфонилованных имидазо[1,2-*a*]пиридинов [1].



Нами была исследована в аналогичных условиях реакция хлорэтинфосфонатов с 2-гидразинилхинолином. Было установлено, что реакция приводит к образованию диалкиловых эфиров ([1,2,4]триазоло[4,3-*a*]хинолин-1-ил)метилфосфоновой кислоты **1a-c**:



Общий вид молекулы соединения **с** в кристалле

Структура полученных соединений установлена по данным ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P , гетероядерной корреляционной спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, а также однозначно подтверждена результатами рентгеноструктурного анализа (см. рисунок).

Список литературы

1. Крылов А.С., Эрхитуева Е.Б., Свинцицкая Н.И., Догадина А.В. // Материалы научной конференции «Традиции и Инновации» посвященной 189-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ). СПб: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 30 ноября-1 декабря 2017. С. 48.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования (№4.554.2017/8.9) с использованием оборудования ИЦ СПбГТИ(ТУ) при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00430).

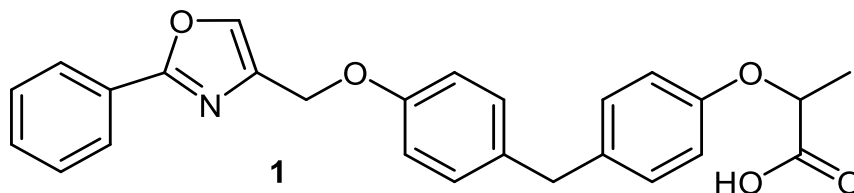
СИНТЕЗ НОВЫХ N-ОКСИДОВ ОКСАЗОЛОВ

А.Г. Подрезова, А.В. Кутасевич, В.С. Митянов

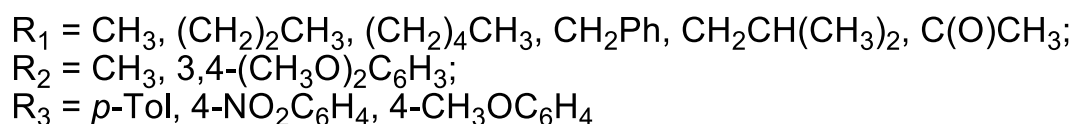
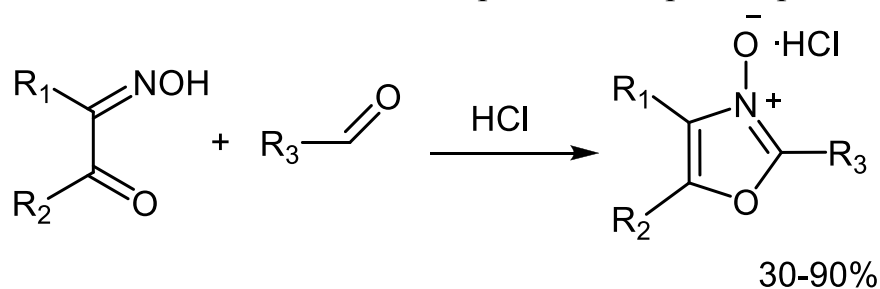
РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

alexandra.podrezova@mail.ru

Производные оксазола широко применяются в качестве «билдинг-блоков» в синтезе биологически активных соединений [1,2]. В частности, структура **1** является агонистом PPAR α/γ – рецепторов [3].



Основным методом синтеза N-оксидов оксазолов является конденсация монооксимов α -дикетонных с альдегидами в присутствии безводного хлороводорода. Однако несмотря на то, что этот метод известен достаточно давно, его синтетические возможности до сих пор систематически не исследовались, к тому же, он включает в себя некоторые препаративные неудобства в связи с использованием газообразного хлороводорода.



Для проведения этой реакции нам было предложено использовать коммерчески доступный раствор HCl в диоксане. Нами был получен ряд новых N-оксидов оксазолов в простых и удобных условиях, полученные продукты не требуют дальнейшей хроматографической очистки.

Строение всех представленных соединений были подтверждены данными ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии.

Список литературы

1. Goto Y., Yamazaki M., Hamana M. // Chem. Pharm. Bull. 1971. Vol. 19. N 10. P. 2050-2057.
2. Zhang H., Yan P.F., Zhang G. L. // Synthesis. 2006. N 11. P. 1763-1766.
3. Piemontese L., Cerchia C., Laghezza A., Ziccardi P., Sblano S., Tortorella P., Iacobazzi V., Infantino V., Convertini P., Piaz F.D., Lupo A., Colantuoni V., Lavecchia A., Loiodice F. // Eur. J. Med. Chem. 2017. Vol. 127. P. 379-397.

СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИТИОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ И ИХ ХИРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЦИНХОНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ

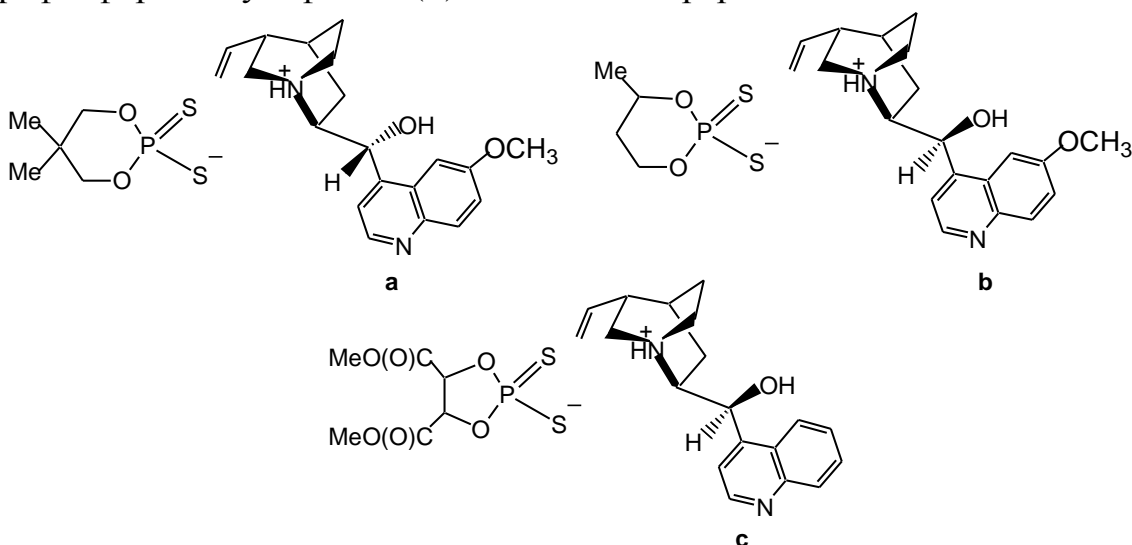
Д.И. Рахимова¹, И.Д. Тимушев¹, И.Д. Низамов¹, Е.Н. Никитин², И.С. Низамов^{1,2}

¹К(П)ФУ, ²ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

isnizamov@mail.ru

Дитиофосфорные кислоты и их производные циклического строения являются необычным классом фосфорсероорганических соединений и имеют фундаментальное значение для химии элементоорганических соединений благодаря расширению структурных вариаций окружения у четырехкоординированного атома фосфора. Среди них могут быть найдены вещества с антимикробной активностью. Для синтеза циклических дитиофосфорных кислот фосфоланового и фосфоринанового строения мы использовали рацемические и энантиомерно чистые диолы.

В реакциях тетрафосфордекасульфида с 2,3-диметил-1,3-пропандиолом или 1,3-бутандиолом в бензоле при небольшом нагревании и продолжительном перемешивании (10-12 ч) получили соответствующие шестичленные дитиофосфорные кислоты, которые в спектрах ЯМР ³¹P-¹H в бензоле имеют химический сдвиг при 75-86 м.д. Хиральная дитиофосфорная кислота фосфоланового строения получена в реакции тетрафосфордекасульфида с (+)-диметил-*L*-тарtratом в бензоле.



Полученные кислоты превращены в оптически активные соли при обработке хинином **a**, хинидином **b** и цинхонином **c** в этаноле при небольшом нагревании. Сигналы полученных солей в спектрах ЯМР ³¹P-¹H в этаноле находятся при 109-110 м.д.

Методом лунок 1%-ных растворов цинхоновых солей циклических дитиофосфорных кислот в ДМСО установлена бактерицидная и фунгицидная активность в отношении *Staphylococcus aureus* (ATCC 29213) и *Candida albicans* (ATCC 10231).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 18-415-160012-р_поволжье_a и 18-33-00983 мол_a.

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА БЕНЗИЛИДЕННИТРОТИОЛЕНДИОКСИДОВ

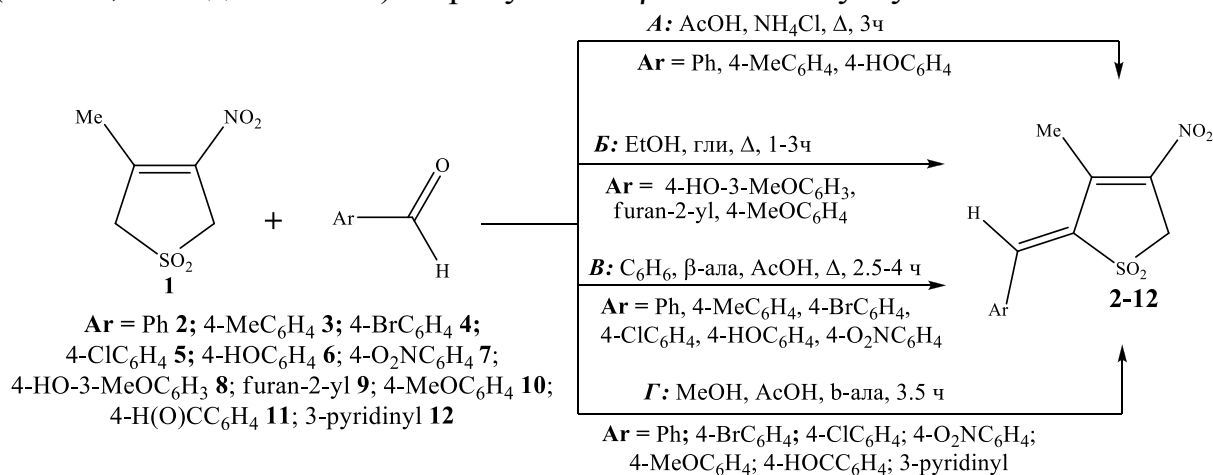
А.Е. Рябинин, И.Е. Ефремова, А.В. Кравченко

РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

kohrgpu@yandex.ru

2-Бензилиден-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксиды (БНТД) – *s*-транс-фиксированные моонитросульфодиены ряда тиолен-1,1-диоксида – являются высоко реакционноспособными электрофильными системами, активно взаимодействующими с нуклеофильными реагентами [1, 2].

До настоящего времени отдельные представители ряда БНТД получались по разным методикам, основанным на конденсации 3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксида **1** с ароматическими альдегидами [3]. Диены **2, 3** получали путем кипячения исходных веществ в ледяной уксусной кислоте в присутствии NH₄Cl (*методика А*, выход ~18-25%). Синтез БНТД **8, 9** с электронодонорными заместителями (выход ~36%) осуществляли при кипячении в абс. этаноле (1-3ч) в присутствии глицина (*метод В*). Более эффективно диены **2-7** получали по *методике В* при кипячении в бензоле (2.5-4 ч, выходы 50-70%) в присутствии β-аланина и уксусной кислоты.



Наиболее универсальной оказалась разработанная нами методика *Г*, позволившая в мягких условиях (18°С, абс. метанол, 3.5 ч) в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты и β-аланина получать широкий ряд диенов **2-10** с выходом до 90%. В данных условиях также были синтезированы ранее неизвестные БНТД **11,12** на основе терефталевого и β-никотинового альдегидов (выходы~90%).

Список литературы

1. Лапшина Л.В., Серебрянникова А.В., Ефремова И.Е., Перхунова А.Д., Бортников С.В., Берестовицкая В.М. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 8. С. 1293-1298/
2. Berestovitskaya V.M., Efremova I.E., Lapshina L.V., Serebryannikova A.V., Gurzhiy V.V., Abzianidze V.V. // Mendeleev Comm. 2015. Vol. 25. N 3. P. 191-192.
3. Васильева М. В., Берестовицкая В.М., Перекалин В.В. // ЖОХ. 1986. Т. 22. Вып. 2. С. 428-434.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ 4-(ГЕТ)АРИЛ-1-НИТРО-1,3-БУТАДИЕНОВ

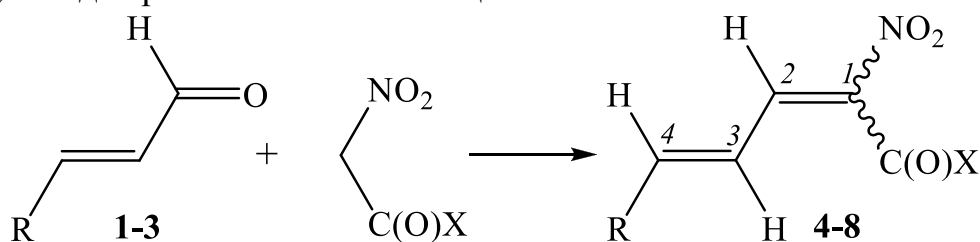
В.Д. Сергеев, Р.И. Байчури

РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

e-mail: askorpion2@yandex.ru

Литературные сведения о химии геминально активированных нитродиенов и способах их синтеза до настоящего времени весьма немногочисленны [1-3]. Хотя уже имеющиеся данные иллюстрируют доступность их отдельных представителей.

В результате осуществленного нами взаимодействия 3-фенил-, 3-(2-фурил)- и 3-(2-тиенил)акролеинов **1-3** с нитроацетоном в безводном этаноле при комнатной температуре в присутствии SOCl_2 получают кристаллические 1-ацетил-1-нитро-3-фенил(2-фурил/2-тиенил)-1,3-бутадиены **4-6** с выходами до 62 %. В тоже время реакция акролеинов **1, 3** с нитроацетофеноном, проводимая при кипячении реагентов в бензоле в присутствии β -аланина и уксусной кислоты, приводит к синтезу 1-бензоил-1-нитро-3-фенил(2-тиенил)-1,3-бутадиенов **7, 8** в виде маслообразных веществ. Обработка одного из них диэтиловым эфиром завершается получением диена **7**, в виде кристаллического вещества.



R = Ph (**1**), 2-фурил (**2**), 2-тиенил (**3**);
X = Me: R = Ph (**4**), 2-фурил (**5**), 2-тиенил (**6**);
X = Ph: R = Ph (**7**), 2-тиенил (**8**)

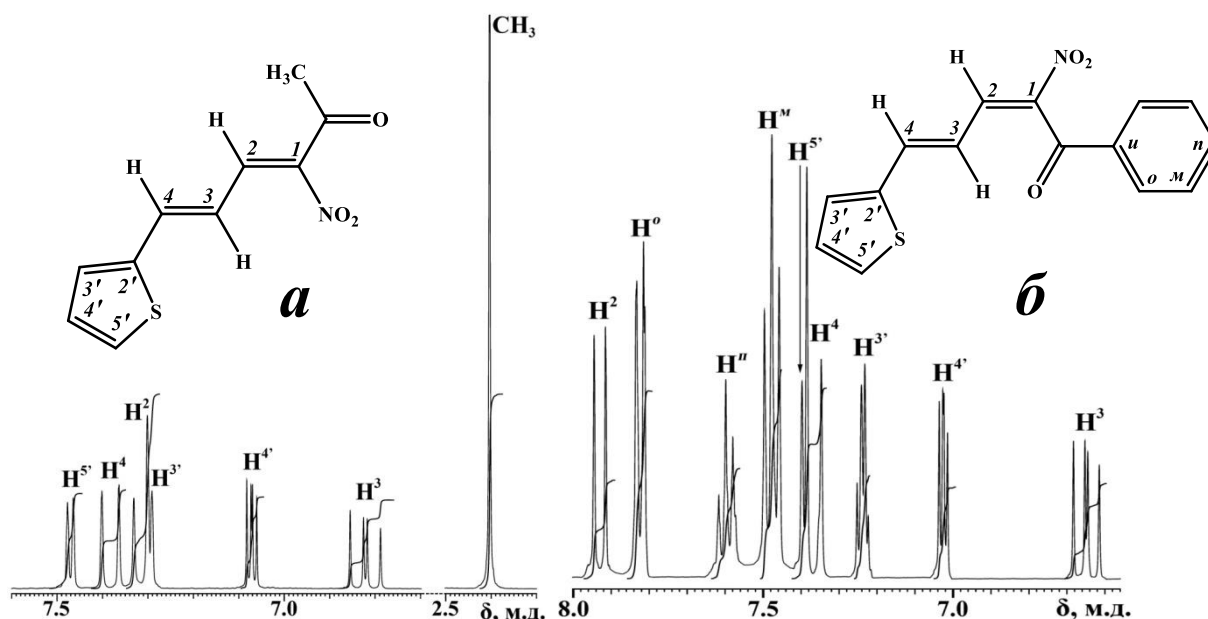


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H соединения **6** (*a*) и **8** (*б*) в CDCl_3 .

Анализ строения полученных нитродиенов, выполненный с использованием метода спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C с привлечением корреляционных гетеро- и гомоядерных экспериментов, позволяет определить не только геометрию кратных $\text{C}=\text{C}$ связей, но и конформацию диеновой системы. Действительно, величины констант спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{H}^3\text{H}^4}$ 15.05-15.37 Гц в спектрах ЯМР ^1H всех нитродиенов **4-8** свидетельствуют о *E*-конфигурации участка $\text{C}^3=\text{C}^4$.

Для определения конфигурации кратной $\text{C}^1=\text{C}^2$ связи наиболее удобным оказывается значение сигнала протона H^2 . При *cis*-расположении этого протона по отношению к нитрогруппе его сигнал проявляется в слабом поле благодаря анизотропии нитрофункции. Таким образом, можно констатировать, что нитродиены **7, 8** обладают *E*-конфигурацией участка $\text{C}^1=\text{C}^2$, а соединения **4-6** – *Z*-конфигурацией.

Дополнительным подтверждением геометрии кратной $\text{C}^1=\text{C}^2$ связи являются результаты ^1H - ^1H NOESY экспериментов (рис. 2), выполненных для соединений **4-6**, а именно наблюдаемые *кросс*-пики сигналов протона H^2 и протонов CH_3 группы. В тоже время эти результаты позволяют приписать *s-транс*-конформацию фрагменту α,β -ненасыщенного кетона, а наблюдаемые *кросс*-пики протонов H^2 и H^4 – *s-транс*-конформацию связи C^2-C^3 диенового фрагмента.

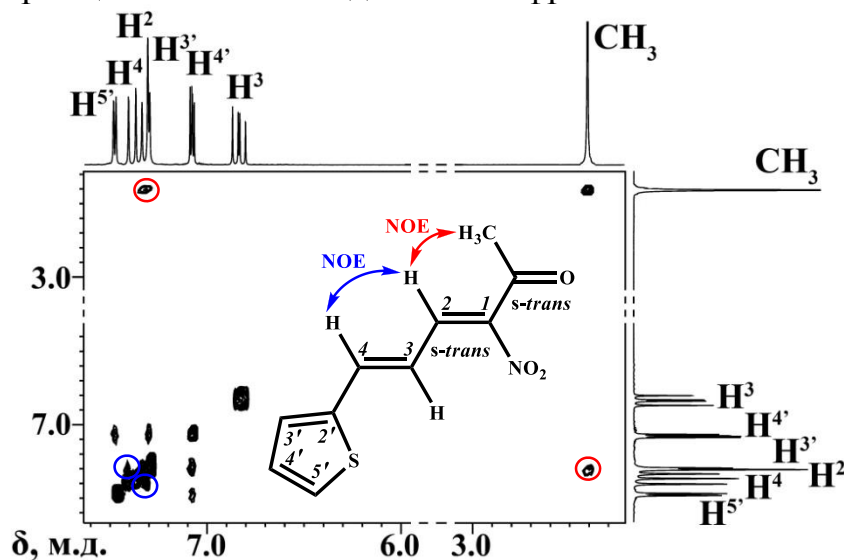
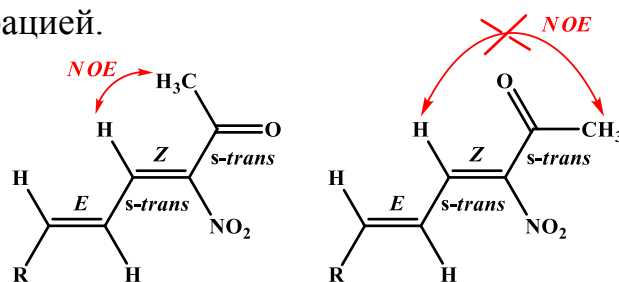


Рис. 2. ^1H - ^1H NOESY спектр соединения **6** в CDCl_3 .

Список литературы

1. Lehnert W. //Synthesis. 1976. N 12. P. 827-829.
2. Nagy I., Hajós G., Riedl Z. // Heterocycles. 2004. Vol. 63.N 10. P. 2287-2307.
3. Байчурин Р.И., Ализада Л.М., Абоскалова Н.И., Макаренко С.В. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 1. С. 39-44.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01017.

СИНТЕЗ АРИЛ(ГЕТАРИЛ)ЗАМЕЩЕННЫХ 1-ГИДРОКСИАНТРАХИНОНОВ ПО РЕАКЦИИ СУЗУКИ

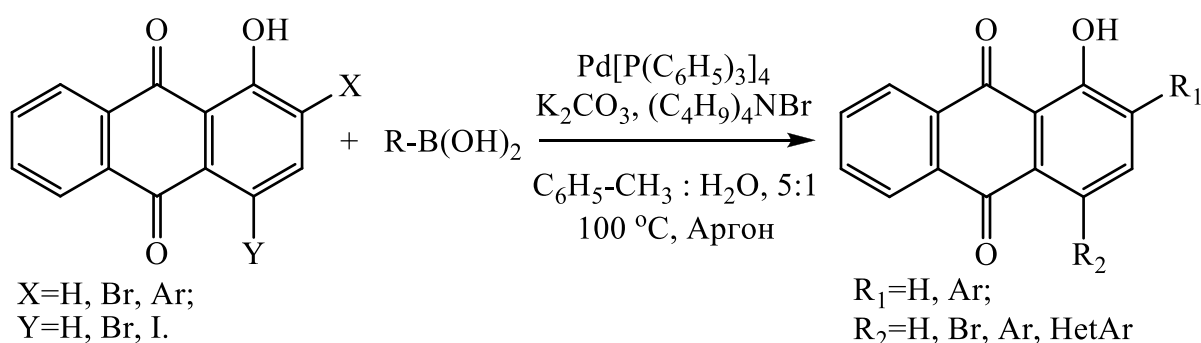
Н.С. Сиражетдинова¹, Л.С. Клименко², В.А. Савельев¹, Э.Э. Шульц¹

¹НИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, ²ЮГУ, Ханты-Мансийск

snafisas@mail.ru

Гидроксиантрахиноны привлекают внимание в качестве исходных молекул для создания лекарственных агентов. В литературе проведены различные трансформации антрахинонов по гидроксильным группам с целью снижения их токсических свойств и увеличения противоопухолевой активности, например, агент митоксантрон, который снижает цитотоксичность, вызываемую доксорубицином [1]. Менее изучены модификации, приводящие к введению заместителей в ароматические циклы гидроксиантрахинонов. Лишь в 2014 году появилась работа, посвященная взаимодействию бромпроизводных хризаина с замещенными ацетиленами в условиях реакции Соногаширы [2]. Известна реакция Сузуки тозилатов 1-гидроксиантрахинона [3], примеров реакции Сузуки галогензамещенных 1-гидроксиантрахинонов не найдено.

В настоящей работе представлены результаты наших исследований по превращениям 1-гидроксиантрахинона. Найдены условия селективного получения 2- и 4-галогензамещенных и 2,4-дибромзамещенных производных 1-гидроксиантрахинона. Показано, что новые галогензамещенные антрахиноны обладают высокой активностью в реакции Сузуки-Мияуры с арил(гетарил)борными кислотами. Получены данные о влиянии условий реакции и строения борной кислоты на выход и состав продуктов. Показана принципиальная возможность последовательного замещения атомов брома в 2,4-дибром-1-гидроксиантрахиноне двумя различными остатками борной кислоты.



Список литературы

1. Wright E.P., Day H.A., Ibrahim A.M., Kumar J., Boswell L.J., Huguin C., Stevenson C.E., Pors K., Waller Z.A. // Scientific reports. 2016. Vol. 6. Article № 39456 (7 pages).
2. Percivalle C., Sissi C., Greco M.L., Musetti C., Mariani A., Artese A., Costa G., Perrore M.L., Alcaro S., Freccero M. // Org. Biomol. Chem. 2014. Vol. 12. N 22. P. 3744-3754.
3. Akrawi O.A., Khan A., Patonay T., Villinger A., Langer P. // Tetrahedron. 2013. Vol. 69. N 43. P. 9013-9024.

РЕАКЦИИ 4-ГЕТ(АРИЛ)-2-ПИРРОЛИДОН-3-КАРБОГИДРАЗИДОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ

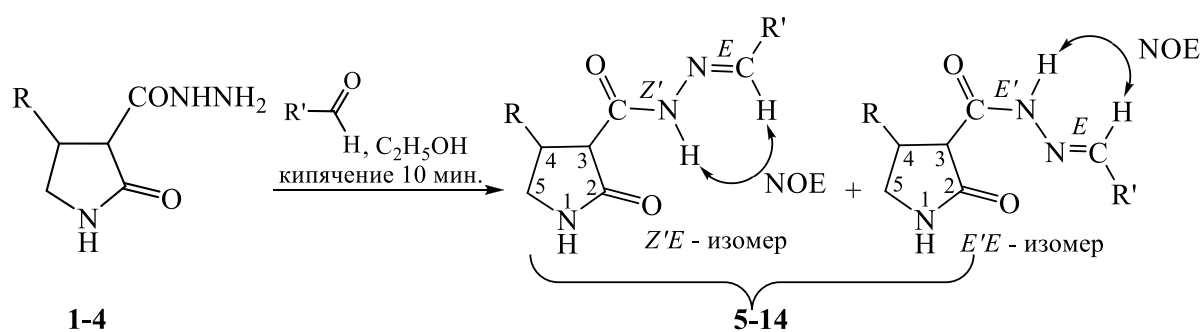
А.О. Солодникова, Н.В. Городничева, Е.С. Остроглядов, О.С. Васильева

РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

e-mail: kohrgpu@yandex.ru

Изучение реакций гидразидов 2-пирролидон-3-карбоновых кислот с ароматическими альдегидами представляет несомненный интерес, так как открывает путь к синтезу перспективных фармакологически активных субстанций, содержащих в своём составе такие фармакофорные фрагменты, как лактамный цикл, гетарильные заместители и иминогруппу.

Нами исследованы реакции диастереооднородных гидразидов *rel*-(3*R*,4*S*)-4-гет(арил)-2-пирролидон-3-карбоновых кислот **1-4** с карбо- и гетероароматическими альдегидами. Найдены оптимальные условия их проведения: кипячение реакционной массы (соотношение гидразид : альдегид = 1 : 1.5) в этаноле в течение 10 минут. В результате были получены 4-гет(арил)-3-арилиденгидразинкарбонил-2-пирролидоны **5-14** с высокими выходами (79-95 %). Исходные гидразиды **1-4** получены по описанной ранее методике [1].



R = фенил (**1**), 4-хлорфенил (**2**), 4-метоксифенил (**3**), пиридил-3 (**4**)

R = фенил; R' = 4-хлорфенил (**5**);

R = 4-хлорфенил; R' = фенил (**6**), 4-хлорфенил (**7**), 4-метоксифенил (**8**), пиридил-3 (**9**);

R = 4-метоксифенил; R' = 4-хлорфенил (**10**);

R = пиридил-3; R' = фенил (**11**), 4-хлорфенил (**12**), 4-метоксифенил (**13**), пиридил-3 (**14**)

Строение синтезированных соединений **5-14** подтверждено на основе комплексного анализа методов ИК, ЯМР¹H, ¹³C спектроскопии с использованием НМҚС, НМВС и NOESY-экспериментов. Оказалось, что в растворах полученных веществ **5-14** в ДМСО-*d*₆ преобладают амидные [относительно связи (O)C-NH] *Z'*-конформеры в виде *E*-геометрических изомеров (относительно связи C=N); *E'*-конформеры также имеют *E*-конфигурацию азометинового фрагмента.

Список литературы

1. Городничева Н.В., Остроглядов Е.С., Васильева О.С., Пелипко В.В., Гуржий В.В., Берестовицкая В.М. // ЖОрХ. 2016. Т. 52. Вып. 11. С. 1622-1630.

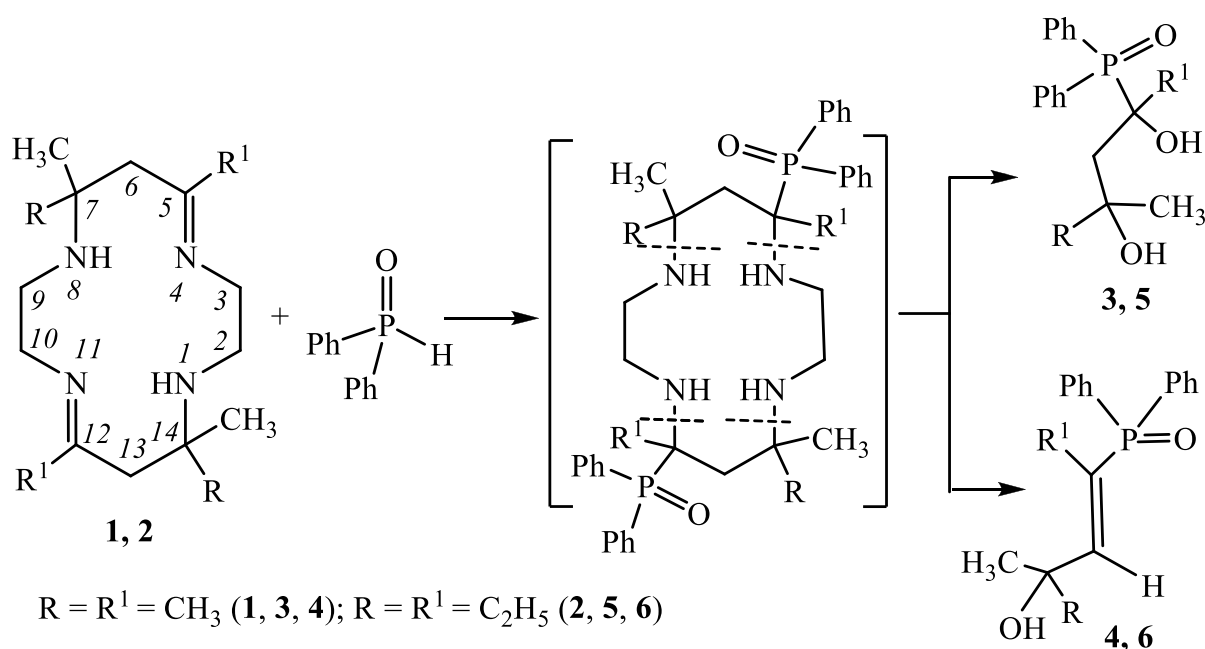
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

Е.С. Супонин¹, Н.А. Анисимова²

¹ Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, ²РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

odin032@mail.ru

Нами впервые изучено взаимодействие 5,7,7,12,4,14-гексаалкил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадека-4,11-диенов **1, 2** с дифенилфосфиноксидом. Показано, что реакция осуществляется при комнатной температуре (C₆H₆, 14 дней) и сопровождается первоначальным образованием циклического продукта присоединения по C=N связи. Однако последний оказался неустойчивым (он зафиксирован спектрально методом ЯМР ¹H спектроскопии) и при попытке его выделения подвергался деструкции.



В качестве основных продуктов получены фосфорилированные диолы **3, 5**, которые в дальнейшем, по-видимому, в условиях проведения реакции подвергались внутримолекулярной дегидратации и давали соответствующие неперделённые фосфорилированные спирты **4, 6**.

Строение полученных продуктов подтверждено данными ИК, ЯМР ¹H, ³¹P спектроскопии, а их состав масс-спектрометрией и элементарным анализом.

АМФОТЕРНЫЙ ФЛОКУЛЯНТ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЭТИЛЕНДИАМИНА

Т.А. Суставова, В.А. Липин, А.Н. Евдокимов

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

sustebrother@mail.ru

В последнее время значительно вырос спрос на амфотерные флокулянты для различных областей применения. В частности, их используют для очистки сточных вод, сгущения биомасс различных микроорганизмов и других взвешенных коллоидных систем, содержащих противоположно заряженные частицы [1].

Нами был получен полиамфолит на основе полиакриловой кислоты и этилендиамина. Была синтезирована полиакриловая кислота, молекулярно-массовое распределение которой определялось с помощью гель-проникающей хроматографии, и составила $260 \cdot 10^3$.

На ИК-спектре полученного полиамфолита (рис.1) присутствуют ассиметричные колебания $-\text{NH}_2$ группы ($1626,43 \text{ см}^{-1}$), симметричные колебания $-\text{NH}_2$ группы ($2920,66 \text{ см}^{-1}$) и $-\text{COOH}$ группы ($3275,57 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует об амфотерной структуре полученного полимера.

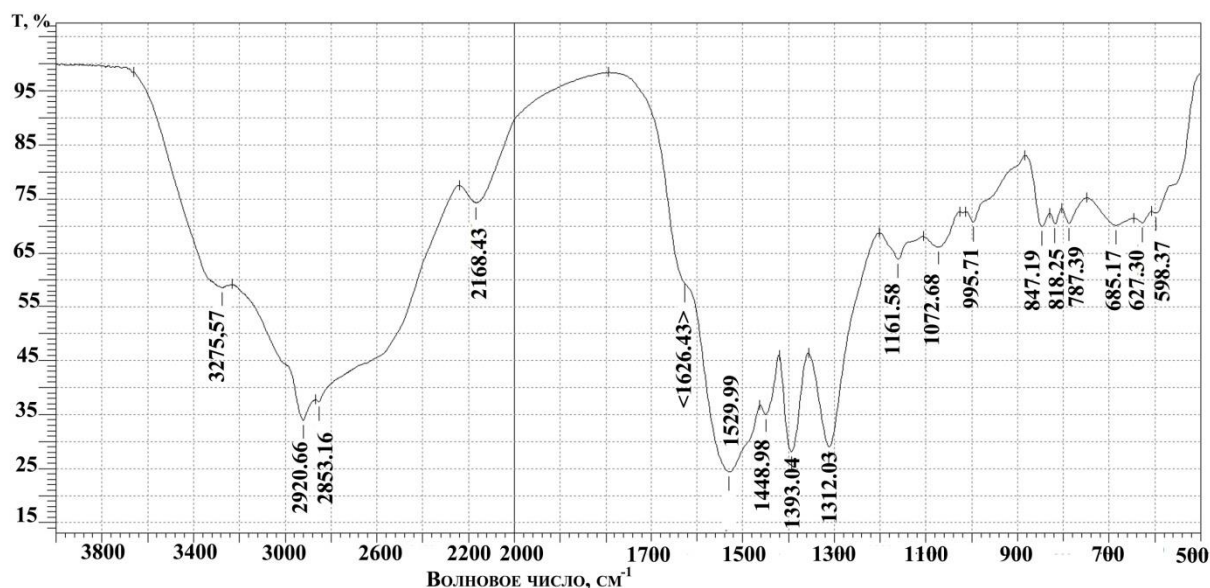


Рис.1. ИК-спектр сополимера полиакриловой кислоты и этилендиамина

Методом потенциометрического титрования была определена степень замещения карбоксильных групп на аминные ($\sim 80\%$) и $\text{pK}_a=9,5$ для аминных групп.

Список литературы

1. Липин В.А., Суставова Т.А., Горкина Т.Е. // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. 2017. № 5. С. 135-137.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРОНОВ С N-АРИЛИТАКОНИМИДАМИ И ПОСЛЕДУЮЩИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЦИКЛОАДДУКТОВ

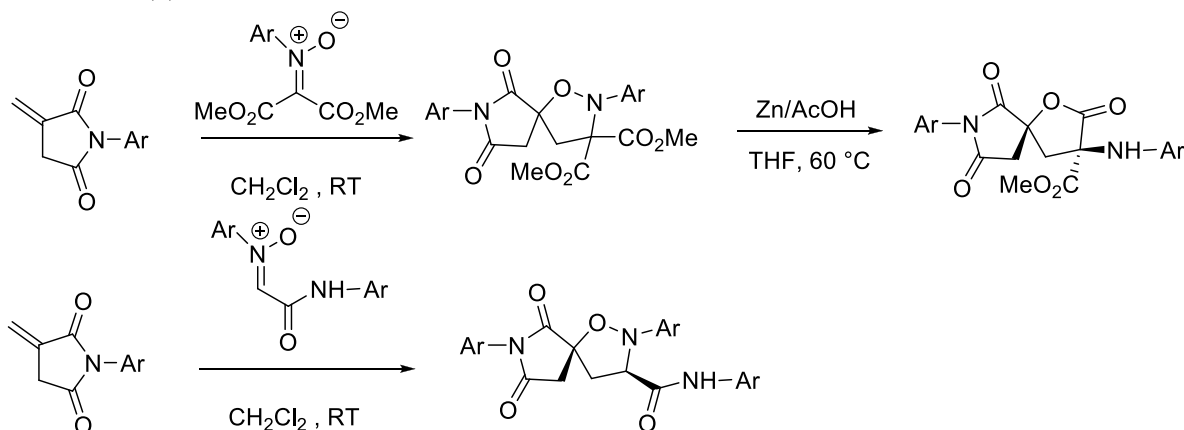
П.С. Тетерина, Е.В. Сироткина, М.М. Ефремова

СПбГУ, Санкт-Петербург

teterinapolinal@gmail.com

Соединения, содержащие изоксазолидиновый фрагмент, способны проявлять широкий спектр фармакологических свойств, а именно противовоспалительную, противовирусную и антимикробную активность [1]. 1,3-Диполярное циклоприсоединение нитронов с итаконимидами является одним из наиболее мощных и удобных методов синтеза высокофункционализированных N,O-содержащих спирогетероциклических структур, в том числе используемых в синтезе природных объектов. На сегодняшний день известно, что восстановительное расщепление связи N-O изоксазолидинового цикла в зависимости от условий проведения реакции и строения исходного гетероцикла способно приводить к различным классам органических соединений (1,3-аминоспиртам, 1,3-аминокарбонильным соединениям, лактонам, лактамам) [2].

Целью данной работы является исследование региоселективности реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения N-арилитаконимидов с кето- и альдонитронами и изучение последующих превращений образующихся изоксазолидинов.



Было обнаружено, что реакция циклоприсоединения протекает региоселективно с образованием изоксазолидинов в виде одного 5-спирорегиоизомера. Также было найдено, что наличие в 3-м положении сложноэфирной группы способствует циклизации образующегося при восстановительном расщеплении связи N-O 1,3-аминоспирта с образованием α -амино-лактона.

Список литературы

- Berthet M., Cheviet T., Martinez J., Dujardin G., Parrot I. // Chem. Rev. 2016. Vol. 116. N 24. P. 15235-15283.
- Dmitriev V.A., Efremova M.M., Novikov A.S., Zarubaev V.V., Slita A.V., Galochkina A.V., Starova G.L., Ivanov A.V., Molchanov A.P. // Tetrahedron Lett. 2018. Vol. 59. N 24. P. 2327-2331.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБА ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

И.И. Титова

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

inka.t@mail.ru

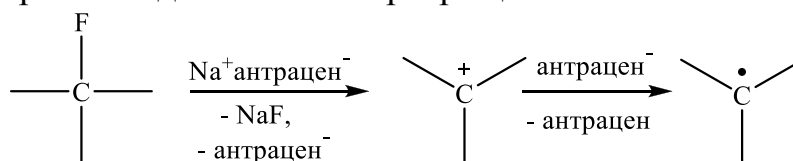
Политетрафторэтилен – инертный материал, полученный искусственным путем. Обладая высокой химической стойкостью, он может эксплуатироваться в любой среде за исключением расплавов щелочных металлов, трехфтористого хлора и элементарного фтора. ПТФЭ характеризуется высокой плотностью, отличными электроизоляционными и хорошими механическими свойствами. Сохраняет механическую и электрическую прочности в области температур от -190 до $+250^{\circ}\text{C}$. ПТФЭ обладает самым низким среди всех полимеров, почти не зависящим от температуры коэффициентом трения [1]. Налаженное промышленное производство фторопласта-4, плавких фторопластов и фторкаучуков позволило перейти к выпуску фторопластовых аппаратов, труб, арматуры, насосов, уплотнений, конструкционных материалов и изделий для антикоррозионной защиты технологического оборудования [2]. Однако, фторопласт, как и все материалы, имеет недостатки. К таким недостаткам можно отнести ползучесть под нагрузкой, износ, а также плохую адгезию.

Для того чтобы свести к минимуму такие недостатки как износ и ползучесть помимо добавления разного рода органических и неорганических наполнителей необходимо использовать фторопласт вместе с металлами, так называемые металлофторопластовые детали. Целью данной работы является изучение адгезионных свойств фторопласта с помощью химической активации. Химическая обработка позволяет склеивать фторопласт обычными клеями как с металлами, так и с неметаллами. Есть несколько методов обработки политетрафторэтилена. Сущность заключается в изготовлении комплекса с щелочными металлами. Первый предлагает технологию изготовления раствора без применения натрия. Второй способ предлагает диспергирование металлического натрия в смеси ароматического углеводорода, масла, фенетол или декалина при температуре 120°C в защитной атмосфере сухого инертного газа с последующим добавлением необходимого количества ТГФ при 20°C и при перемешивании. Третий способ – это стандартный натрий-нафталиновый комплекс в тетрагидрофуране и 3-аминопропилтриэтоксисиланом в этиловом спирте с последующей сушкой при температуре $70-90^{\circ}\text{C}$.

Были рассмотрены все способы активации, выбран способ приготовления раствора на вазелиновом масле. Данный способ был усовершенствован следующим образом. В отличие от имеющийся технологии, сначала в колбу наливается вазелиновое масло, и только потом добавляются кусочки мелко порезанного металлического натрия. Измельчение натрия осуществляют путем его расплава при активном перемешивании в чистом вазелиновом масле, с последующим охлаждением.

Натрий застывает в виде небольших округлых гранул, что не дает значительного увеличения его поверхности. Однако, если к расплаву натрия при 100-105°C добавить приготовленный для образования комплекса антрацен, он препятствует слипанию капель расплавленного натрия. В результате при охлаждении получают плоские фрагменты натрия размером 1-3 мм имеющие достаточно большую поверхность и легко вступающие в реакцию. Далее реакционную массу охлаждают до определенной температуры и дозируют тетрагидрофуран. Начало реакции заметно по интенсивному сине-зеленому окрашиванию.

При действии натрий антраценового комплекса на политетрафторэтилен происходит элиминирование фторид-ионов с образованием карбокатионов, которые подвергаются дальнейшим превращениям.



В ходе проделанной работы был проведен ряд экспериментов изменения соотношения реагентов, произведена обработка фторопластовых изделий, их последующая склейка эпоксидным клеем с металлами и неметаллами в соответствии с ОСТ 92-0949. Построены зависимости прочности клеевого шва от применяемой нагрузки.

Были проверены все способы, описанные выше, усовершенствован способ получения раствора на основе вазелина с соотношением натрий-антрацен 1 : 1. Далее проведена обработка образцов-пластинок из политетрафторэтилена и произведена склейка материалов. Полученные из разных составов образцы были испытаны на определение прочности при сдвиге согласно ГОСТ 14759.

Разработанная технология является оптимальной и по экономическим соображениям, и по соображениям пожаробезопасности, а также по прочностным характеристикам не уступает, а где-то даже и превосходит технологии, применяемые ранее. При этом срок хранения активатора, сделанного по усовершенствованной технологии, увеличивается до полугода. Детали, обработанные данным активатором, могут храниться до склейки в течение года, обернутые в бумагу в защищенном от света месте, что также подтверждено экспериментом. Все это является усовершенствованием существующих технологий.

Список литературы

1. Логинов Б.А., Виллемсон А.Л., Бузник В.М. Российские фторполимеры: история, технология, перспективы. М., 2013. 320 с.
2. Баскин З.Л., Шабалин Д.А., Выражейкин Е.С., Дедов С.А.. // Рос. хим. ж.(Ж. Рос. хим. об-ва им Д.И. Менделеева). 2008. Т. LI. № 3. С. 13-23.
3. ОСТ 92-0949-74. Клеи. Типовые технологические процессы склеивания материалов. 177 листов.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕТУЛИНА И АЛЛОБЕТУЛИНА С МЕТАНСУЛЬФОХЛОРИДОМ

А.В. Точин¹, М.Н. Мельникова¹, Н.А. Анисимова^{1,2}

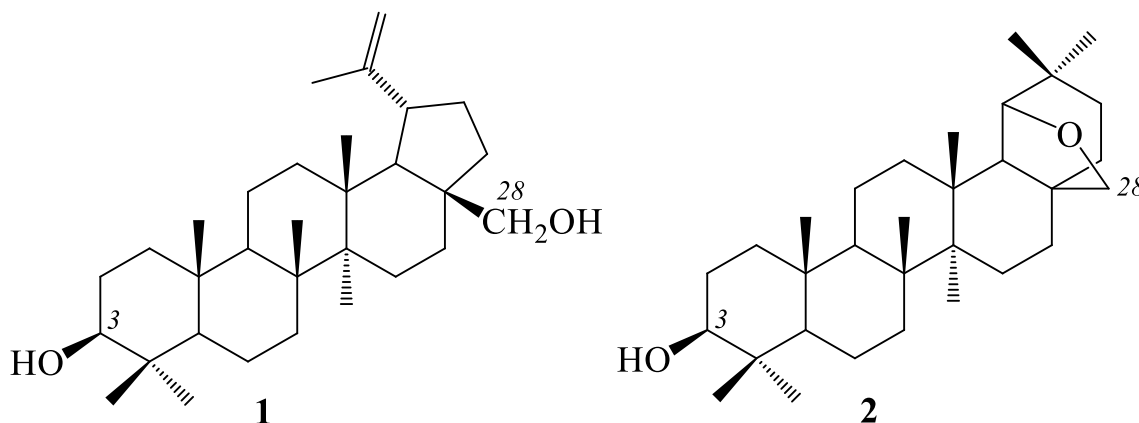
¹Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, ²РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

tocha84@yandex.ru

Известно, что природные пентациклические тритерпеноиды лупанового ряда (бетулин, бетулиновая кислота, диацетат бетулина и др.) и их синтетические производные относятся к важному классу биологически активных веществ с широким спектром физиологической и фармакологической активности [1].

Особый интерес к лупановым тритерпеноидам обусловлен возможностью их применения в качестве лекарственных препаратов, обладающих токсичностью по отношению к злокачественным опухолям. Например, бетулиновая кислота интересна для медицины как основа для разработки новых противовирусных лекарственных средств, проявляющих ингибирующее действие по отношению к различным видам опухолей; диацетат бетулина проявляет гиполипидемические и желчегонные свойства, а также обладает гепатопротекторной активностью [2].

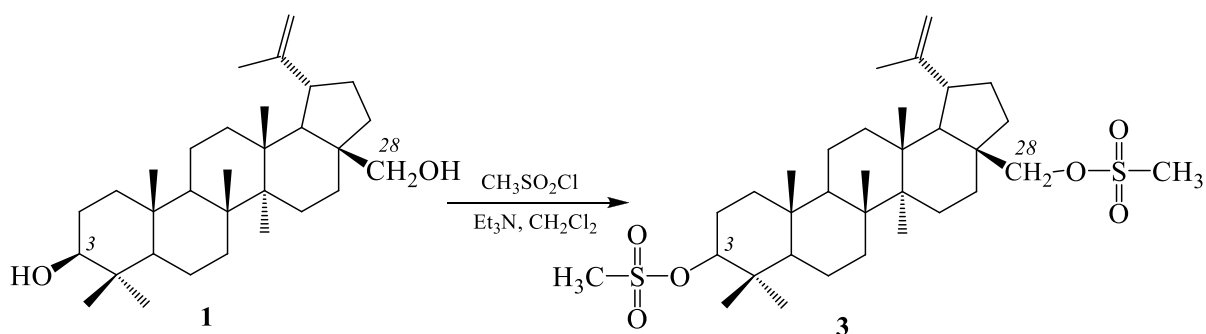
В качестве объектов исследования нами были использованы бетулин **1** и аллобетулин **2**, функционализация которых позволяет не только расширить ряд синтетических производных терпенов, но и использовать их в качестве доступных базовых соединений для дальнейшей модификации.



Мезилирование терпеноидов **1, 2** осуществляли по описанной в литературе методике [3] для 1,3,5-трис(мезилоксиметил)бензола.

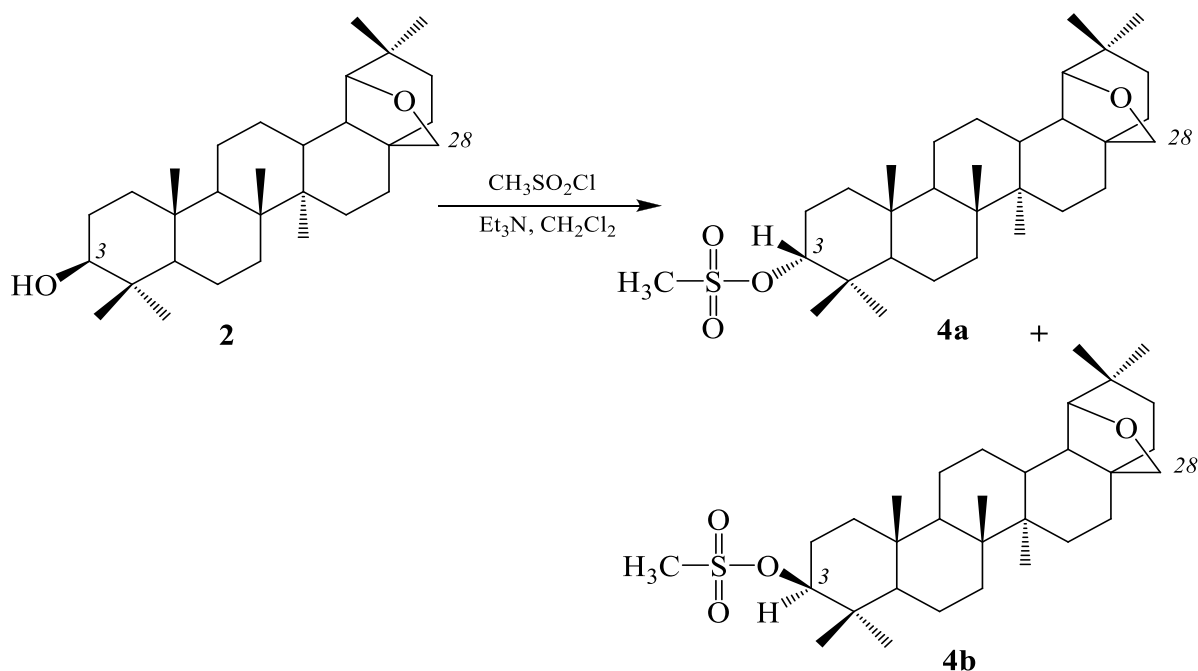
Взаимодействие терпеноида **1** с метансульфохлоридом осуществляли в среде хлористого метилена и в присутствии триэтиламина при 0°C в течение 1 ч. Получали целевой продукт – 3,28-ди-*O*-мезилбетулин **3** с выходом 94%.

В ходе данного взаимодействия осуществляется замещение атома водорода гидроксильной группы терпеноида на мезильную группу.



В указанных условиях осуществлялось мезилирование обеих гидроксильных групп по положениям 3 и 28.

По аналогичной методике получен продукт – 3-*O*-мезилаллобетулин в виде двух диастереомеров **4a**, **4b**, о чем свидетельствует удвоение сигналов метильных групп (CH_3SO_3^-) в спектре ЯМР ^1H реакционной смеси.



Методом колоночной хроматографии из реакционной смеси выделен один из диастереомеров продукта **4**. Синтезированные соединения **3** и **4** представляют собой пластинчатые кристаллы со светло-желтым оттенком.

Состав и строение полученных продуктов **3**, **4a**, **4b** подтверждено современными физико-химическими методами исследования ИК, ЯМР ^1H спектроскопии и масс-спектрометрии.

Список литературы

1. Толстикова Г.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № С. 1-30.
2. Василенко Ю.К., Семенченко В.Ф., Фролова Л.М. // Экспериментальная и клиническая фармакология. 1993. Т. 56. №4. С. 53-55.
3. Mihra A., Naram N.S. // Dyes and Pigments. 2004. Vol. 63. N 2. P. 191-202.

НОВЫЕ α -АМИНОФОСФОНАТЫ НА ОСНОВЕ НЕОНИЛФОСФИТОВ И ИХ АНТИКОРРОЗИОННАЯ АКТИВНОСТЬ

Р.Ф. Фасхетдинов, Е.Н. Никитин, Г.Г. Шуматбаев, Д.А. Теренжеев, К.О. Сияшин

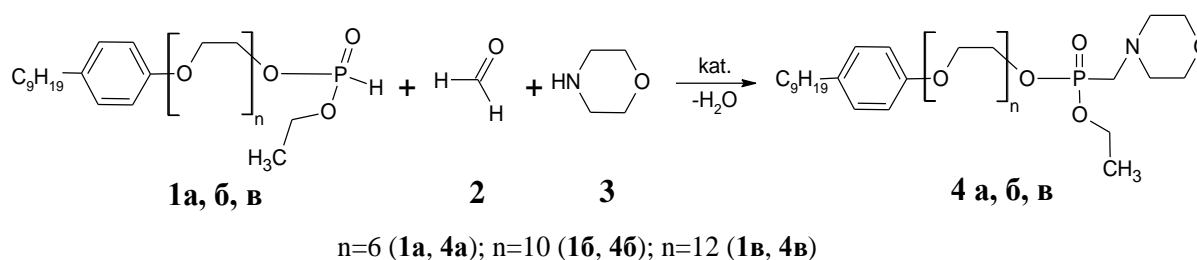
ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

berkutru@mail.ru

α -Аминофосфонаты–органофосфорные аналоги природных α -аминокислот– привлекают внимание исследователей из-за широких возможностей их практического использования в качестве биологически активных веществ, комплексонов и аналитических реактивов.

Нами предприняты попытки получения α -аминофосфонатов из промышленных поверхностно-активных соединений. Такие соединения способны обладать повышенными антикоррозионными характеристиками, так как содержат длинноцепной радикал, и аминофосфонатную группу склонную к комплексообразованию.

Синтез аминофосфонатов проводили по следующей схеме:



Исходные фосфиты были получены из промышленных марок неанола этанола и треххлористого фосфора. Реакцию Кабачника-Филдса проводили при повышенных температурах в присутствии основного катализатора соответствующего неонилфосфита, морфолина и формалина. В результате синтеза получены композиции соединений из фосфонатов и непрореагированных фосфитов, которые были охарактеризованы методами ^{31}P ЯМР и ИК спектроскопии, данными элементного анализа и испытаны в качестве ингибиторов коррозии стали в модельных минерализованных кислых средах.

Композиция	Дозировка, мг/л	Защитный эффект, Z, %.	
		CO ₂ - 200 г/м ³ , H ₂ S-20 г/м ³	CO ₂ - 250 г/м ³ , H ₂ S - 200 г/м ³
4a	50	83	75
4b	50	85	78
4v	50	90	83

Работа выполнена в рамках гранта РФФ № 17-73-10273.

БИСПРИСОЕДИНЕНИЕ ГИДРОФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ К ЭЛЕКТРОН-ДЕФИЦИТНЫМ АЛКИНАМ

Р.И. Фасхутдинов, А.В. Ильин, А.В. Салин, В.И. Галкин

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

fr1emad@mail.ru

Несмотря на огромный прогресс в области фосфин-катализируемых реакций непредельных электрофильных соединений, иллюстрируемый успешным синтезом на их основе разнообразных органических продуктов, в литературе практически отсутствуют примеры использования данных реакций для получения соединений со связью фосфор-углерод.

Преыдушие исследования нашей исследовательской группы показали высокую каталитическую активность третичных фосфинов в реакции гидрофосфорилирования алкенов активированных электроноакцепторными группами [1]. Также было показано, что трибутилфосфин катализирует реакцию α -присоединения фосфитов и фосфонитов к этиловому эфиру фенилпропиоловой кислоты[2].

В продолжение исследований были изучены фосфин-катализируемые реакции присоединения диарилфосфинитов к этиловому эфиру фенилпропиоловой кислоты. Оказалось, что реакция протекает с образованием продукта вицинального бисгидрофосфорилирования, даже при соотношении реагентов 1 : 1. Замена объемного фенильного заместителя на метильную группу или на атом водорода делает возможным вицинальное бисприсоединение не только диаарилфосфинитов, но и диалкилфосфитов (Схема 1).

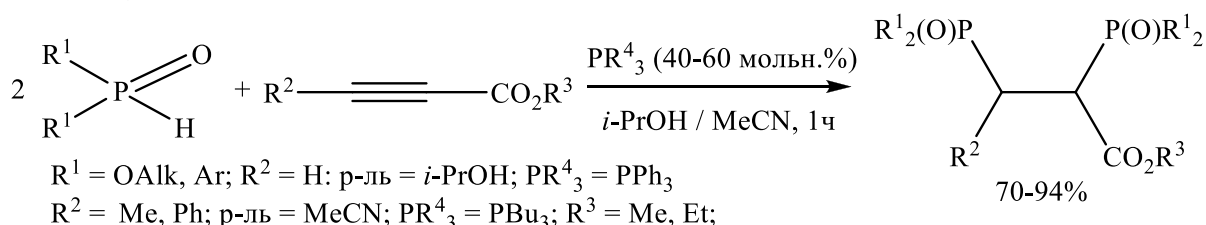


Схема 1

Строение полученных соединений доказано методами ИК и ЯМР спектроскопии, а также масс-спектрометрии высокого разрешения и РСА.

Условия проведения, возможный механизм фосфин-катализируемого бисгидрофосфорилирования обсуждаются в докладе.

Список литературы

1. Salin A.V., Il'in A.V., Shamsutdinova F.G., Fatkhutdinov A.R., Galkin V.I., Islamov D.R., Kataeva O.N., Galkin V.I. // *Curr. Org. Synthesis*. 2016. Vol. 13. N 1. P. 132-141.
2. Salin A.V., Il'in A.V., Shamsutdinova F.G., Fatkhutdinov A.R., Galkin V.I., Islamov D.R., Kataeva O.N. // *Tetrahedron Lett*. 2015. Vol. 56. N 45. P. 6282-6286.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00047.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРЕТИНФОСФОНАТОВ С 4-ЗАМЕЩЕННЫМИ ТИОСЕМИКАРБАЗИДАМИ

И.С. Чернов., М.В. Попчук, Д.М. Егоров, А.В. Догадина

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

dog_alla@mail.ru

Хорошо известна практическая значимость тиadiaзольного цикла в фармацевтике. Модификацией и функционализацией этого гетероцикла можно повысить его фармакофорный потенциал.

Недавно нами было установлено, что продуктами реакции хлорэтинфосфонатов с незамещенным тиосемикарбазидом являются диалкил-(5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-ил)фосфонаты [1]. В продолжение этих исследований мы изучили реакции хлорэтинфосфонатов с рядом 4-замещенных тиосемикарбазидов:

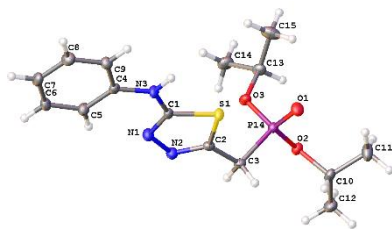
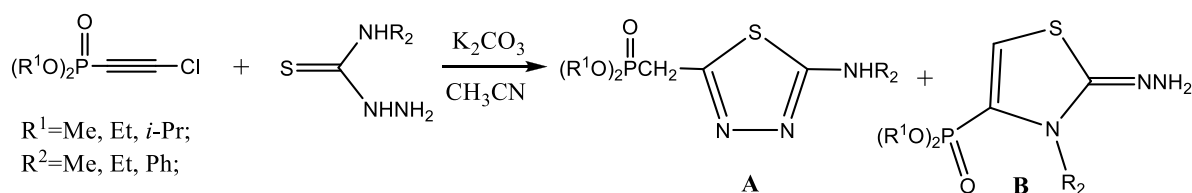


Рис. Общий вид молекулы соединения **A**

Реакцию проводили в условиях работы [1] при соотношении реагентов 1:1:1, при интенсивном перемешивании и комнатной температуре. Колоночной хроматографией был выделен мажорный продукт реакции со всеми исходными тиосемикарбазидами – диалкил-(5-алкил(фенил)амино-1,3,4-тиадиазол-2-ил)-метил)фосфонат (**A**). Строение фосфонатов (**A**,

B) было установлено спектроскопией ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P . Химический сдвиг фосфора находится в слабом поле $\delta_{\text{P}} \sim 20$ м.д. В спектрах ЯМР ^1H метиленовый фрагмент представлен характерным дублетным сигналом $\delta_{\text{H}} \sim 3.3\text{-}3.5$, $^2J_{\text{HP}} \sim 20\text{-}21$ Гц. Однозначно структура мажорного продукта доказана данными РСА.

Повышение основности азотного атома у аминного фрагмента тиосемикарбазида приводит к образованию минорного продукта реакции (**B**), химический сдвиг ядра фосфора которого находится в сильном поле $\delta_{\text{P}} \sim 0.5$ м.д. и соответствует нахождению фосфонатной группы непосредственно у тиоазольного цикла. В спектре ЯМР ^1H присутствует сигнал олефинового протона $\delta_{\text{H}} \sim 6.3\text{-}6.5$, $^3J_{\text{HP}} \sim 8.0$ Гц.

Список литературы

1. Асадуллина А.Э., Егоров Д.М., Питерская Ю.Л., Догадина А.В. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 3. С. 536-537.

Работа выполнена с использованием оборудования ИЦ СПбГТИ(ТУ) при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00430).

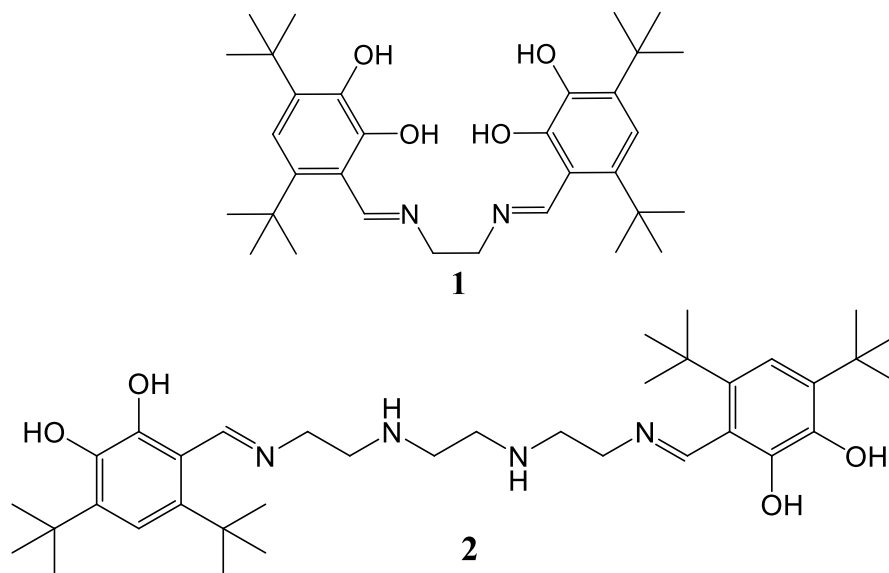
СИНТЕЗ АЗОМЕТИНОВ НА ОСНОВЕ ДВУХАТОМНЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ

Т.М. Чигорина, Д.И. Егоров

*«Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова», Владикавказ
tchigorina@mail.ru*

Работа посвящена расширению синтетических возможностей метода получения производных карбонильных соединений пространственно-затрудненных двухатомных фенолов и азометинов на их основе. Особое место занимают основания Шиффа на основе 2,3-дигидроксибензальдегида (производные диаминов с различной гибкостью цепи между аминогруппами). Такие соединения используются в качестве лигандов в координационной химии, анион-акцепторов, катализаторов реакций Манниха, Михаэля, Анри и др.

Синтезированы и исследованы новые азометины на основе 4,6-ди-трет.-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида, следующих формул **1** и **2**:



Основания Шиффа **1** и **2** получены реакцией конденсации 4,6-ди-трет.-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида с этилендиамином и триэтилентетрамином (ЭДА, ТЭТА).

Исследование УФ-спектров ацетонитрильных растворов синтезированных соединений **1** и **2**, показало наличие C=N связи при 239 нм (область 230 – 250 нм), характерной для азометинов.

Разработан и осуществлен синтез азометинов на основе альдегида пространственно-затрудненного пирокатехина с алифатическими диаминами – (6,6' {[Этан-1,2-диилбис(азанилиден)]-бис(метанилиден)}-бис(3,5-ди-трет.-бутил-1,2-дигидроксибензол) **1** и 6,6'-((1E,11E)-2,5,8,11-тетраазадодека-1,11-диен-1,12-диил)бис(3,5-ди-трет.-бутилбензол-1,2-диола) **2**.

Чистота продуктов контролировалась хроматографически, структура синтезированных соединений подтверждена ИК, ЯМР ¹H спектроскопией.

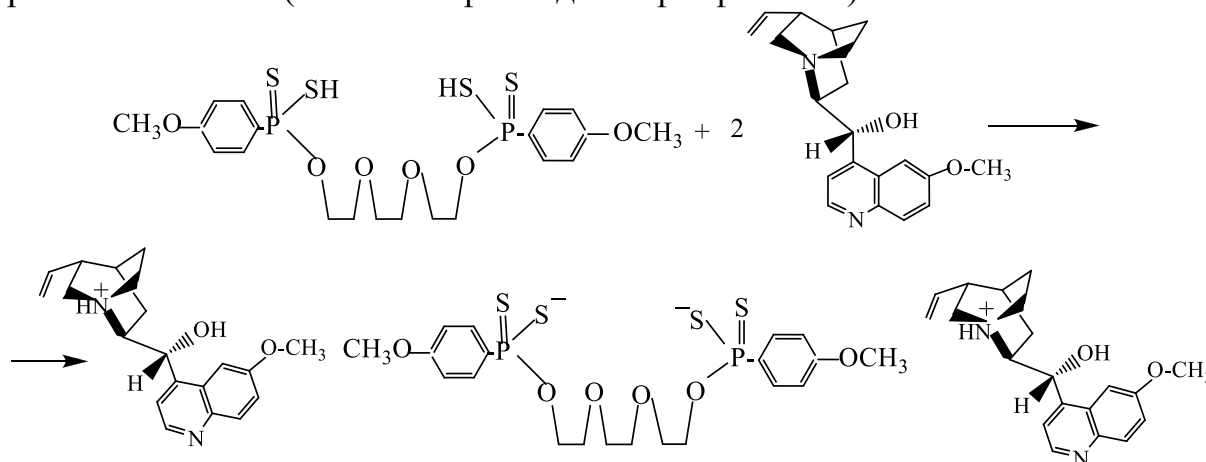
ХИРАЛЬНЫЕ СОЛИ БИСДИТИОФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ ХИНИНА

В.Ю. Якимов¹, Т.Г. Белов¹, И.Д. Низамов¹, Е.Н. Никитин², И.С. Низамов^{1,2}

¹К(П)ФУ, ²ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

isnizamov@mail.ru

Хиральные соли дитиокислот фосфора с потенциальной антимикробной активностью могут быть получены на основе природных азотистых органических соединений с хиральными центрами и фармакофорными группами, в качестве которых нами использованы цинхоновые алкалоиды. Оптически активные хинин и цинхонидин используются в качестве хиральных лигандов металлокомплексных катализаторов в асимметрическом синтезе, хиральных агентов для ЯМР спектроскопии и хроматографических селекторов [1]. К настоящему времени оставались неисследованными хиральные соли бисдитиокислот фосфора. Нами получены бисарилдитиофосфоновые кислоты в реакции триэтиленгликоля с 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами по методу [2]. Синтезированная из реагента Лоусона 1,10-триэтиленоксибис(4-метоксифенилдитиофосфоновая) кислота реагирует с хинином в бензоле с образованием оптически активной дихининовой соли 1,10-триэтиленоксибис(4-метоксифенилдитиофосфоновой) кислоты.



В реакции резорцина с реагентом Лоуссона получена бензол-1,3-бис(О,О'-4'-метоксифенилдитиофосфоновая) кислота, которая реагирует с хинином в этаноле с образованием дихининовой соли бензол-1,3-бис(О,О'-4'-метоксифенилдитиофосфоновой) кислоты.

Список литературы

1. Zielińska-Błajet M., Skarżewski J. // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2013. Vol. 188. N 12. P. 1811-1818.
2. Nizamov I.S., Gabdullina G.T., Nizamov I.D., Nikitin Ye.N., Al'metkina L.A., Cherkasov R.A. // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2010. Vol. 185. N 4. P. 732-742.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 18-415-160012-р_поволжье_а и 18-33-00983 мол_а.

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ АЛИЦИКЛО[*b*]АННЕЛИРОВАННЫХ 2-ДИЦИАНОМЕТИЛЕНПИРИДИНОВ И ИХ РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ

А.Е. Яковлева, И.В. Дяченко

ЛНУ имени Тараса Шевченко, Луганск

logovoyakovleva@mail.ru

Замещенные алицикло[*b*]аннелированные пиридины способны проявлять высокую противогрибковую активность [1], что стимулирует синтез и изучение химико-биологических свойств данного класса соединений. Ранее нами было исследовано взаимодействие димера малонодинитрила с различными енаминокетонами в условиях реакции нуклеофильного винильного замещения (S_NVin), приводящее к алицикло[*c*]аннелированным пиридинам [2]. В данной работе изучено трехкомпонентное взаимодействие альдегидов **1**, димера малонодинитрила **2** и енаминов **3**, заканчивающееся формированием алицикло[*b*]аннелированных 2-дицианометиленилпиридинов **4**.

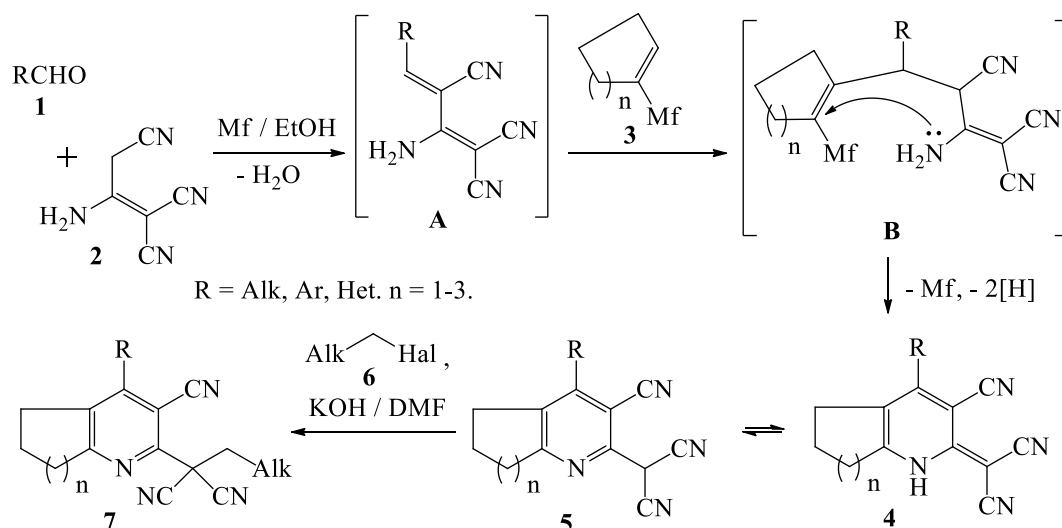


Схема реакции включает образование интермедиатов **A**, **B**. Конечные продукты **4** способны к прототропной таутомерии в **5**, что доказывается их дальнейшими химическими превращениями. Так, при реакции последних с алкилгалогенидами **6** в растворе ДМФА с добавлением эквимолярного количества 10%-ного раствора KOH образуются C-алкилпроизводные **7**. Этот факт установлен нами ранее на подобных гетероциклических системах с использованием метода РСА [3]. Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР-спектроскопии.

Список литературы

1. Gholap A.R., Toti K.S., Shirazi F., Kumari R., Bhat M.K., Deshpande M.V., Srinivasan K.V. // *Bioorg. Med. Chem.* 2007. V. 15. N 21. P. 6705-6715.
2. Дяченко И.В., Вовк М.В. // *Укр. хим. журн.* 2013. Т. 79. № 2. С. 114-119.
3. Дяченко И.В., Русанов Э.Б., Гутов А.В., Вовк М.В. // *ЖОХ.* 2013. Т. 83. Вып. 7. С. 1132-1142.

СЕКЦИЯ 2

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ, ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И НАНОХИМИЯ

**ВЛИЯНИЕ ВИДА ТОПЛИВА НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ
РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ
НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

В.В. Азарцова¹, Е.А. Павлова¹, Д.И. Субботин¹

¹СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

vic.azartsova@bk.ru

Наночастицы оксида алюминия находят широкое применение при производстве адсорбентов, носителей катализаторов, керамических и огнеупорных материалов. Известно достаточно большое количество методов получения наноразмерного Al_2O_3 , в том числе: термическое диспергирование гиббсита, переосаждение глинозема, гидротермальный синтез, химическое осаждение, лазерный синтез и др. [1]. Одним из наиболее простых и экономичных, с точки зрения получения заданной структуры, является метод растворного горения, в котором окислителем выступает нитрат-группа, а восстановителем топливо-органическое вещество (например, глицин) [2].

В докладе представлено влияние вида восстановителя (лимонной кислоты, глицина и мочевины) на структурные характеристики наноразмерного Al_2O_3 . Фазовый состав, наличие групповых составляющих и элементных анализ определяли с помощью рентгеновского дифрактометра (Rigaku), инфракрасного Фурье-спектрометра (ФСМ 1201) и рентгенофлуоресцентного спектрометра (EDX-8000).

Важным параметром, влияющим на свойства твердой фазы, является состав газообразных продуктов. Именно от этого зависит структура и размер частиц синтезируемого продукта. Продолжительное время считалось, что азот и углерод сырья полностью превращаются в молекулярный азот и диоксид углерода. Однако, характер газовой фазы должен зависеть от вида восстановителя. Для установления состава газовой фазы была собрана герметичная установка, состоящая из реакционной емкости, вакуумного насоса и баллона малой вместимости для сбора газообразных продуктов. При испарении воды и протекании реакции окисления топлива нитратом алюминия газообразные продукты самопроизвольно поступают в баллон. По окончании реакции, контроль за которой велся с помощью цифрового манометра, реакционная емкость вакуумировалась и оставшиеся газообразные продукты также поступали в баллон. Состав полученной газовой смеси после ее полного охлаждения определялся с использованием квадрупольного масс-спектрометра (Cirrus 300). В качестве исследуемых веществ были выбраны диоксид азота, углекислый газ, кислород (воздуха), аммиак, метан, оксид азота (II), молекулярный азот.

Список литературы

1. S. R. Ghanta, K. Muralidharan // Journal of Nanoparticle Research. 2013. Vol. 15. P. 1715-1725.
2. A. Sharma, O. P. Modi, G. K Gupta // Advances in Applied Science Research. 2012. Vol. 3, P. 3819-3824.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА ИОНООБМЕННЫМ СПОСОБОМ НА АНИОНИТЕ D-403

В.С. Алабушева, О.В. Черемисина, М.А. Пономарева

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург

hiltonyhiltony@gmail.com

Среди различных методов разделения и концентрирования веществ приоритет отдается ионному обмену. В настоящее время известно большое число полимерных сорбентов, содержащих различные функциональные группы. В последние годы интерес проявляется к сорбентам, обладающим селективными свойствами.

Исследование сорбционных процессов редкоземельных элементов было начато довольно давно и продолжается до сегодняшнего времени. Причина повышенного интереса к извлечению РЗЭ сорбционными методами связана с возможностью концентрирования РЗЭ из сложносолевых растворов, а также разделение их на индивидуальные соединения и отделение от сопутствующих элементов в минеральном сырье.

В работе изучена сорбция анионных комплексов лантана с трилоном Б на селективном анионите D-403, который представляет собой слабоосновный макропористый полистирольный хелатный анионит с активной функциональной группой в виде третичного атома азота с оксигидрильными группами в β , γ , δ положениях. Анионит перед экспериментом переводили в нитратную форму.

В качестве комплексообразующего агента добавляли трилон Б в мольном соотношении 1:1 по стехиометрии реакции (1):



Процесс сорбции изучали в статических условиях методом переменных концентраций при соотношении твердой и жидкой фазы 1:5 (4 см³ сорбента и 20 см³ раствора) при pH=3, 298 К и постоянной ионной силе 1 моль/кг, задаваемой нитратом натрия.

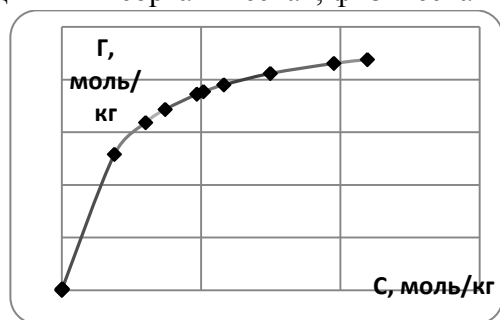
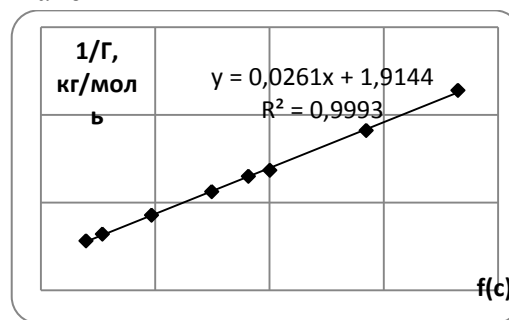
Для подтверждения значений предельной сорбции анионных комплексов был проведен эксперимент в динамических условиях и рассчитано значение полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) и динамической обменной емкости до проскока (ДОЕ).

Значение предельной сорбции (Γ , моль/кг) анионитов рассчитывали по формуле (2):

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_\infty) \cdot V \cdot \rho}{m} \quad (2)$$

где C_0 и C_∞ - исходные и равновесные концентрации ионов эрбия в растворе, моль/кг; V , ρ - объем (20 см³) и плотность (1,05 г/см³) раствора; m - масса сухого анионита (для D-403 $2,92 \cdot 10^{-3}$ кг).

На рисунке 1 представлена изотерма сорбции анионных комплексов лантана с трилоном Б.

Рисунок 1 – Изотерма сорбции $[LaTr]^-$ на анионите D-403Рисунок 2 – Линейная форма изотермы сорбции $[LaTr]^-$ на анионите D-403

Для расчета термодинамических характеристик сорбции был использован метод, основанный на линеаризации уравнения закона действующих масс, модифицированного для уравнения ионного обмена (3):



Для реакции ионного обмена (3) выразили константу ионообменного равновесия через закон действующих масс:

$$K = \frac{\Gamma_{LaTr} \cdot a_{NO_3^-}}{\Gamma_{NO_3^-} \cdot a_{LaTr}} = \frac{\Gamma_{LaTr} \cdot [NO_3^-] \cdot \gamma_{NO_3^-}}{\Gamma_{NO_3^-} \cdot [LaTr^-] \cdot \gamma_{LaTr^-}} = \frac{\Gamma_{LaTr} \cdot [NO_3^-] \cdot \gamma_{\pm NaNO_3}}{\Gamma_{NO_3^-} \cdot [LaTr^-] \cdot \gamma_{\pm LaNaTr}} \quad (4)$$

После математического преобразования, линейная форма уравнения закона действующих масс принимает вид:

$$\frac{1}{\Gamma_{LaTr}} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{[NO_3^-] \cdot \gamma_{\pm NaNO_3}^2}{K \cdot \Gamma_{\infty} \cdot [LaTr^-] \cdot \gamma_{\pm LaNaTr}^2} \quad (5)$$

По зависимости обратной концентрации комплексных ионов в фазе анионита от концентрационного аргумента построили линейную зависимость, представленную на рисунке 2.

Из аппроксимирующего уравнения линейной зависимости рассчитали значения константы ионообменного равновесия, предельной сорбции анионита и энергии Гиббса ионного обмена: $K=73,35 \pm 3,67$; $\Gamma_{\infty} = 0,52 \pm 0,02$ моль/кг; $\Delta G_{298}^0 = -10,64 \pm 0,53$ кДж/моль. Значение предельной сорбции комплексного иона составило $\Gamma_{[LaTr]^-} = 0,44 \pm 0,02$ моль/кг.

По значениям энергии Гиббса ионного обмена для ионов лантана $\Delta G_{298}^0 = -10,64 \pm 0,53$ кДж/моль, церия $\Delta G_{298}^0 = -0,15 \pm 0,01$ кДж/моль [1], иттрия $\Delta G_{298}^0 = -4,82 \pm 0,15$ кДж/моль [2] и эрбия $\Delta_r G_{298} = -9,24 \pm 4,62$ кДж/моль [3] с трилоном Б построен ряд сорбируемости комплексных ионов лантаноидов анионитом D-403: $[LaTr]^- > [ErTr]^- > [YTr]^- > [CeTr]^-$.

Список литературы

1. Cheremisina O. V., Chirkst D. E., Ponomareva M. A. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2013. Vol. 87, No. 9, p. 1562–156.
2. Cheremisina O. V., Ponomareva M. A., Chirkst D. E. et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2015. Vol. 89, No. 1, p. 119–124
3. Cheremisina O.V., Ponomareva M.A., Sagdiev V.N. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. Vol. 90, № 3, p. 664-670.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ТЕХНОГЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА КАК ОДИН ИЗ СПОСОБОВ УЛУЧШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ

Э.Р. Алиакберова, Н.В. Джевага

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург

ruslanovnaal@mail.ru

Процент использования уникальных физических и химических характеристик редкоземельных элементов (РЗЭ) в производстве является ключевой характеристикой национальной промышленности. Чем он больше, тем выше технологическое развитие экономики.

Россия обладает конкурентоспособными месторождениями РЗЭ: Томторское рудное месторождение (Якутия), Кагутинское месторождение (Восточная Сибирь), месторождение Кольского полуострова с богатым спектром редких земель и одним из самых выгодных источников среди них - фосфогипсом.

Фосфогипс – это техногенный отход извлечения концентратов РЗЭ и промежуточных продуктов сернокислотной переработки апатитовых концентратов. В настоящее время накоплено огромное количество фосфогипса, которое утилизируется в отвалы, представляющие огромные белые горы на значительных земельных площадях, пылящих на ветру, попадая в почву и в водоносные слои загрязняют их вредными растворимыми примесями фтора и фосфорной кислоты. Утилизации фосфогипса препятствуют непрореагировавшие фосфаты, соединения фтора и стронция, невымытая фосфорная кислота и органические вещества. Более 40% в сумме РЗЭ приходится на долю церия. В составе РЗЭ, выделенного из фосфогипса, церий (III) является основным компонентом [2].

Инновационным способом извлечения РЗЭ является ионная флотация. Этот метод обладает избирательностью, высокой скоростью проведения процесса, эффективностью при низких исходных концентрациях катионов металла, позволяет избежать образования объемных осадков, потерь РЗЭ и использования дорогостоящих экстрагентов [2].

Авторами работы исследовано извлечение катионов церия (III) из водных растворов солей церия, состав которых идентичен составу отходов техногенного производства (фосфогипса).

Метод ионной флотации выполнен с использованием раствора нитрата металла 0,001 моль/л, додецилсульфат натрия имп, NaCl марки «х.ч.», раствора NaOH 0,95 н и H₂SO₄.

В качестве собирателя использовали поверхностно-активное вещество – додецилсульфат натрия (NaDS) с концентрацией, соответствующей стехиометрии реакции.

Для определения содержания РЗЭ применяли фотометрический, комплексометрический и ионометрический методы анализа. Показатель рН образования гидросокомплексов и гидроксидов металлов определяли

Секция 2 – Неорганическая, физическая химия и нанохимия
кондуктометрическим и потенциометрическим методами. Концентрацию ионов металла – фотометрическим методом [1, 2].

Ионная флотация проводилась в лабораторной флотационной машине марки 137 В-ФЛ в интервале рН = 4,0 – 9,0 при шаге 0,5. Полученную пену разрушали серной кислотой, камерный остаток с пенным продуктом анализировали на содержание целевого компонента при помощи фотометрического метода [2].

Данный метод выделения церия (III) из нитратных растворов при рН более 7,0 позволяет извлечь катионы церия (III) до 99% без применения дополнительных технически сложных операций.

После выделения из фосфогипса РЗЭ остается отмытый гипс, который практически не содержит вредных веществ и может использоваться в качестве заменителя природного гипса.

Разработанный способ извлечения редкоземельных элементов на примере солей церия (III) из растворов, идентичных по составу фосфогипсу (отходу техногенного производства), является безотходной технологией, не имеющей радиоактивных отходов и дополнительных экологических проблем, позволяющей использовать не только вновь образующийся фосфогипс, но и находящийся в отвалах.

Организация производства по переработке фосфогипса с попутным извлечением РЗЭ ионной флотацией улучшит сырьевую базу России, высвободит территории, занятые отходами, как следствие улучшит состояние окружающей среды и приведет к реализации концепций рационального природопользования и устойчивого развития.

Таким образом, современные проблемы природопользования и образования отходов взаимосвязаны и требуют поэтапного комплексного подхода.

Список литературы

1. Алиакберова Э.Р. Получение и практическое применение редкоземельных металлов. Сборник тезисов VII Научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Неделя Науки-2017», секция «Физическая и химическая химия», (5-7 апреля 2017) – СПб: 2017, с.8.

2. Джевага Н.В., Лобачева О.Л. Ионная флотация – перспективный способ переработки редкометалльного сырья. /Естественные и математические науки в современном мире: сб.ст. по матер. VIII междунар. науч.-практ. конф.№8 – Новосибирск: Сибак, 2013.

3. Молоков А.А., Дергунов Ю.И., Сучков В.П. Способ переработки фосфогипса. /Известия Челябинского научного центра, выпуск 4(34), 2006, с. 59-63.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭКСТРАГЕНТА И РЕЭКСТРАГЕНТА НА ПРОЦЕСС КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТЯЖЕЛОЙ ГРУППЫ ИЗ РАСТВОРОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Д.А. Алферова, В.В. Сергеев, О.В Черемисина

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург

AlferovaDasha@yandex.ru

Сырьем для производства минеральных удобрений является апатитовый концентрат. Помимо основного компонента – P_2O_5 , он содержит около 1% редкоземельных элементов (РЗЭ). Россия перерабатывает до 10 млн тонн апатита ежегодно. При условии извлечения металлов из всего объема перерабатываемого сырья, их количество превысило бы половину современной мировой потребности в РЗЭ.

В исследовании рассматривается извлечение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), получаемой в процессе кислотной переработки апатита на фосфорные удобрения. Сырье характеризуется повышенным содержанием РЗЭ средней и тяжелой групп, нерадиоактивностью и удобством внедрения стадии получения металлов в производство минеральных удобрений. Этот источник является практически готовым сырьем РЗЭ, не требующим предварительной обработки (измельчения, растворения, обогащения), что обуславливает его потенциальную экономическую привлекательность.

Использование экстракционных методов извлечения РЗЭ обусловлено малым содержанием РЗЭ и сложностью разделения их смеси на индивидуальные компоненты. В основе этого метода лежит комплексообразование с органическими реагентами, различная устойчивость получаемых соединений в различных условиях позволяет разделять близкие по химическим свойствам элементы.

В качестве объектов исследования механизма экстракции редкоземельных металлов (РЗЭ) средней и тяжелой групп органическим экстрагентом ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК) использованы растворы фосфорной кислоты, моделирующие состав ЭФК, содержащих 3,67 - 5,78 моль/кг H_3PO_4 , 0,23 моль/кг H_2SO_4 и 0,09-0,1% Ln, где Ln – сумма РЗЭ. Для реэкстракции использованы растворы серной кислоты, полученные путем разбавления концентрированной (94%) серной кислоты, а также растворы щавелевой кислоты, полученные растворением щавелевой кислоты марки ХЧ в соответствующем объеме воды.

В результате исследования были получены зависимости влияния концентрации экстрагента (Д2ЭГФК) на распределение, концентрирование и разделение Yb, Er, Y, Dy. Установлено, что с увеличением содержания Д2ЭГФК наблюдается повышение коэффициентов разделения для пар Yb/Er; Er/Y и уменьшение Y/Dy и найдены оптимальные концентрации экстрагента для их разделения.

Для этапа реэкстракции выявлено, что с увеличением концентрации серной кислоты повышается степень высаливания индивидуальная для каждого металла. Определены оптимальные условия разделения тяжелых РЗМ и их максимального концентрирования.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Н-ПЕНТАСИЛОВ В ПРЕВРАЩЕНИИ ЭТАНОЛА.

Б.А. Бабаева, С.Э. Мамедов, Н.Ф. Ахмедова, А.З. Мамедова, С.И. Агаева*

Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности**

e-майл: n_akhmed@mail.ru

Биоэтанол один из видов возобновляемого сырья, получаемый из растительной массы, содержащей природные сахара, целлюлозу или крахмал, путем её ферментативной переработки. Биоэтанол может использоваться не только как моторное топливо, но и как базовое сырье для нефтехимии с целью получения широкого спектра продуктов, одним из которых являются ароматические углеводороды.

Осуществление прямой конверсии биоэтанола в углеводороды возможно на катализаторах на основе ZSM-5 [1,2].

Важной характеристикой цеолитов является силикатный модуль, который влияет на ускорение различных химических реакций.

В связи с этим, целью настоящего сообщения является изучение влияния мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в ВК-цеолите типа пентасила на его кислотные и каталитические свойства в превращении этанола в ароматические углеводороды.

Было установлено, что распределение продуктов реакции существенно зависит от мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите. На цеолитах с мольным отношением 78 и 100 конверсия этанола составляет 100%. С ростом мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдается увеличение выхода этилена и снижается выход пропана. Так, с ростом мольного отношения с 24 до 200 выход этилена возрастает с 2,1 до 10,7 мас.%, а выход пропана снижается с 14,0 до 6,3 мас.%.

При конверсии этанола на цеолите с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ равном 24 и 61, основную часть продуктов реакции составляет пропан 14,0 и 12,4 мас.%, изоалканы $\text{C}_2\text{-C}_6$ 11,2 и 13,3 мас.% соответственно. Напротив, при конверсии этанола на цеолите с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ равном 200, основная часть приходится на этилен 9,4 мас.%. Содержание изоалканов $\text{C}_4\text{-C}_6$ и ароматических углеводородов существенно снижается и составляет 2,9 мас.% и 3,6 мас.% соответственно. С ростом мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в пентасиле происходит существенное снижение силы и концентрации слабых и сильных кислотных центров, что приводит к снижению селективности по крекингу и ароматизации.

Список литературы

1. Р. И. Кузьмина, А. Ю. Пилипенко, И. И. Хорошилов, М. П. Фролов. // Известия Саратовского универ. Серия Химия. Биология. Экология, 2015, т. 15, вып 4, С. 30-39
2. Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Илолов А.М., Будняк А.Д. Получение авиационного топлива конверсией биоэтанола на цеолитных катализаторах // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 3. С. 241.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И pH НА ПАССИВАЦИЮ ЛАТУНИ ЛС59-1 В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Н.А. Быкова, М.В. Рылкина

УдГУ, Ижевск

natalya_bikova_96@mail.ru

Влияние pH и температуры на пассивацию латуни ЛС59-1 исследовано потенциодинамическим методом в естественно аэрируемых боратных буферных растворах (ББР) при pH 7,01÷9,16 и в интервале температур от 20 до 60 °С.

Показано, что пассивация латуни ЛС59-1 обусловлена формированием оксидной пленки (ОП), состоящей из оксидов и/или гидроксидов цинка, меди (I) и (II), свинца (II), (IV) и (II, IV). С повышением температуры фонового электролита потенциал коррозии ($E_{кор}$) практически остается постоянным, тогда как потенциал ($E_{п}$) и плотность тока ($i_{п}$) пассивации незначительно увеличиваются. Анодное растворение латуни ЛС59-1 ускоряется по мере повышения температуры, но на анодных поляризационных кривых не возможно четко зафиксировать потенциал и плотность тока полной пассивации ($E_{пп}$ и $i_{п}$) из-за нестационарного роста пассивной ОП. Следовательно, при повышенных температурах способность свинцовистой латуни к пассивации в ББР снижается. По мере увеличения pH фонового электролита $E_{кор}$ и $E_{п}$ незначительно уменьшаются, тогда как $i_{п}$ возрастает.

Установлено, что при увеличении температуры и pH пассивная ОП на латуни ЛС59-1 утолщается. Основной вклад в толщину пассивной пленки вносит PbO, тогда как толщина Cu₂O возрастает незначительно, а CuO практически не изменяется. Так, в ББР pH=7,39 ОП утолщается от 9,2 до 20,2 нм по мере увеличения температуры. При 20°С в интервале pH от 7,01 до 9,16 толщина ОП изменяется от 3,4 до 6,4 нм. Однако, образованные пассивные ОП на латуни ЛС59-1 обладают слабыми защитными свойствами.

На основании полученных данных определена величина кажущейся энергии активации ($E_{акт}$) анодных процессов, протекающих на латуни ЛС59-1 при pH=7,39. На графической зависимости $\lg(i) - 1/T$ наблюдаются два линейных участка, соответствующие интервалам температур от 20 до 40°С и выше 40°С. Предположено, что в областях активного анодного растворения и активно-пассивного перехода электрохимическое окисление латуни ЛС59-1 контролируется диффузионной стадией: в интервале температур от 20 до 40°С диффузией OH⁻-ионов к поверхности электрода, а при температурах от 40 до 60°С диффузией катионов свинца (II) в ОП.

Полученные закономерности могут быть использованы для подбора оптимальных условий эксплуатации изделий из латуни марки ЛС59-1 в коррозионно-агрессивных средах.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГЕТЕРОСТРУКТУР CeO₂/Pd В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ САЖИ

А.А. Волков, В.В. Горбунова, Е.И. Исаева

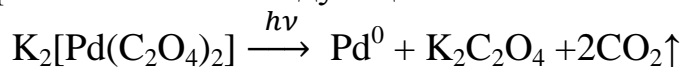
РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

volkov195@gmail.com

Получение наночастиц палладия с хорошо контролируемыми размерами и формой, а также высокой дисперсностью является ключевой задачей в синтезе эффективных и селективных катализаторов дожигания выхлопных газов [1], окисления органических соединений, загрязняющих окружающую среду. Внедрение наночастиц палладия в структуру диоксида церия приводит к созданию гибридных материалов, обладающих новым набором каталитических свойств [2]. В связи с этим актуальной задачей является разработка методик синтеза нанокompозитов на основе диоксида церия и палладия.

Волокнистые структуры диоксида церия были получены термическим разложением Ce(NO₃)₃·6H₂O с использованием микрокристаллической целлюлозы в качестве темплата. Для этого образцы целлюлозы, помещали в спиртовой раствор, содержащий нитрат церия (III), перемешивали, после чего сушили в предварительно нагретом сушильном шкафу и прокаливали при температуре 800 °С в течение 2-х часов.

Для получения нанокompозитов CeO₂/Pd в качестве источника ионов палладия(II) использовали светочувствительное комплексное соединение палладия(II) K₂[Pd(C₂O₄)₂], синтезированное по методике [3]. К диспергированному в воде диоксиду церия добавляли комплексное соединение палладия (II), в массовых соотношениях m(CeO₂) : m(Pd) = 10:1, 5:1 предполагая, что комплексное соединение полностью фотохимически разлагается по следующей схеме:



Полученную суспензию облучали монохроматическим светом с длиной волны возбуждения 254 нм в течение 100 минут при постоянном перемешивании. В процессе фотолиза цвет раствора менялся с ярко желтого на темно-коричневый, что свидетельствовало о формировании восстановленных форм палладия. После фотолиза суспензию, содержащую частицы диоксида церия и палладия, многократно центрифугировали, промывали водно-спиртовым раствором и высушивали в эксикаторе над хлоридом кальция.

По результатам энергодисперсионного анализа в образце CeO₂/Pd (10/1), присутствуют линии К-альфа кислорода (20,69 масс.%), L-альфа церия (72,63 масс.%) и палладия (6,68 масс.%). Отсутствие линий К-альфа

углерода свидетельствует о формировании частиц палладия и отсутствие исходного комплекса в исследуемом образце.

Данные рентгенно-дифракционного анализа свидетельствуют о формировании структуры «церинита»; дифракционных пиков палладия не было обнаружено в связи с малым размером образующихся частиц палладия и большим процентом аморфной фазы (72-73%). Однако наблюдалось увеличение постоянной кристаллической решетки структур CeO_2/Pd по сравнению с данными структуры «церинита» (0,4-0,9%), что может косвенно свидетельствовать о внедрении палладия в кубическую гранецентрированную решетку диоксида церия.

Исследование каталитической активности образцов в реакции окисления сажи кислородом воздухом проводили с помощью синхронного термического анализатора STA 449F Jupiter, NETZSCH (Германия). Для этого в корундовый тигель помещали образцы, содержащие сажу (10 мг) и катализатор (0,2 мг) тщательно перемешивали и нагревали до температуры 800°C. В процессе прокаливания образцов в атмосфере воздуха наблюдается увеличение полноты сгорания сажи в присутствии частиц CeO_2 , палладия и гетероструктур CeO_2/Pd , что свидетельствует об эффективности катализаторов. Как видно из таблицы наиболее полное окисление сажи происходит в присутствии композитных частиц CeO_2/Pd (68 масс.%).

Таблица

Изменение температуры начала окисления сажи и степени полноты её сгорания (масс.%)

Образец	Температура начала окисления °С	Δm , масс.%
Сажа	400	40
Сажа/ CeO_2	417	47
Сажа/Pd	420	56
Сажа / CeO_2/Pd	408	68

Список литературы

1. Гордон Е.Б. // ХВЭ. 2016. Т. 50. Вып. 4. С. 292-297.
2. Qiang Tan, Chunyu Du. // J. Mater. Chem. A. 2014. P. 1429.
3. S. Navaladian, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan // Nanoscale Res. Lett. 2009. Vol. 4. P.181-186.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ АНАТАЗА ИОНАМИ Zn^{2+}

М.Г. Волкова, Е.М. Баян

ЮФУ, химический факультет, г. Ростов-на-Дону

wolkowa-mg@yandex.ru

Диоксид титана имеет несколько природных полиморфных модификаций: рутил, брукит и анатаз. Широкое практическое применение в качестве пигмента имеет наиболее термодинамически устойчивая рутильная модификация, брукит пока не представляет коммерческого интереса вследствие незначительной распространенности. Наноразмерный анатаз является перспективным каталитическим материалом. При нагревании анатаз и брукит необратимо переходят в рутил, поэтому существенный интерес для длительного практического использования каталитических материалов представляет стабилизация анатазной модификации TiO_2 . Фазовый переход анатаза в рутил происходит в диапазоне от 400 до 900 °С в зависимости от прекурсоров, метода синтеза TiO_2 и вводимых добавок [1]. Целью данной работы являлось изучение влияния Zn^{2+} на температуру фазового перехода анатаза в рутил.

Синтез материалов TiO_2 , допированных Zn^{2+} , проводили из водных растворов с использованием четыреххлористого титана, х.ч., по ранее описанной методике [2]. Для введения в структуру диоксида титана катионов цинка (0,1, 0,5, 1 мол. %) использовали $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, х.ч. Полученные материалы прокаливали в муфельной печи на воздухе при различных температурах (500-900 °С) в течение двух часов.

Рентгеновальный анализ проводили на дифрактометре ARLX'TRA, Thermo ARL на $CuK_{\alpha 1}$ -излучении.

Показано, что доля окристаллизованной наноразмерной анатазной модификации пропорциональна изменению температуры прокаливания: с повышением температуры уменьшается аморфная составляющая и увеличивается кристаллическая. Установлено, что все материалы, полученные при термической обработке до 800 °С, представляют собой анатазную модификацию. Для материалов, прокаленных при 900 °С и более, характерна структура рутила. Данная закономерность наблюдалась для всех синтезированных материалов вне зависимости от концентрации вводимых добавок Zn^{2+} .

Сделан вывод, что допирование ионами Zn^{2+} повышает температуру фазового перехода анатаз – рутил, увеличивая термическую стабильность анатазной модификации по сравнению с чистым диоксидом титана, для которого фазовый переход наблюдался при 700 °С.

Список литературы

1. Kandiel T. A., Robben L., Alkaimad A., Bahnemann D. Brookite versus anatase TiO_2 photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities // Photochemical and Photobiological Sciences. 2013. V.12. №4. P. 602-609.
2. Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Пустовая Л.Е., Федоренко А.Г. // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 12. № 5-6. С. 37-41.

РИФОРМИНГ ПРИРОДНОГО ГАЗА УГЛЕКИСЛОТНОЙ ПЛАЗМОЙ***Е.П. Година^{1,2}, Д.И Субботин^{1,2,3}****¹СПбГТИ(ТУ), ²ИЭЭ РАН, ³СПбГУ, Санкт-Петербург**godina-ekaterina@mail.ru*

В докладе рассматривался плазменный риформинг метана, в котором в качестве окислителя использовался углекислый газ. Источник - плазмы высоковольтный плазматрон переменного тока мощностью до 160 кВт [1]. В таблице представлены усредненные результаты термодинамически равновесного расчета с различными расходами углекислотной плазмы. В расчете рассматривались пять смесей метана и углекислого газа: стехиометрическая, с 5% недостатком окислителя и с 5 % избытком окислителя, 10% недостатком окислителя и с 10 % избытком окислителя. Важнейшим технологическим параметром процесса риформинга является сажеобразование. Состав и оптимальная температура определялись из условия отсутствия сажи в продуктах.

Таблица – Результаты расчета риформинга природного газа углекислотной плазмой.

Условия протекания реакции		Стехиометрич. смесь	5% недост.	5% изб.	10% недост.	10% изб.
Концентрация продуктов реакции, % мол.	CO	49,98	48,41	49,89	46,65	49,68
	H ₂	49,80	48,88	48,23	47,59	46,85
	Углерод	0	0	0	0	0
	H ₂ O	0,09	$2,81 \cdot 10^{-4}$	0,83	$1,70 \cdot 10^{-4}$	1,42
	H	$1,75 \cdot 10^{-6}$	2,71	$4,82 \cdot 10^{-6}$	5,76	$1,58 \cdot 10^{-6}$
Удельный расход веществ, кг/кг	CO ₂	2,75	2,6125	2,475	2,8875	3,025
	CH ₄	1	1	1	1	1
Оптимальная температура, К		1200	2520	1130	2710	1080

Как видно из таблицы, что при увеличении расхода CO₂, сажа прекращает образовываться при более низких температурах.

Список литературы

1. Rutberg Ph.G., Kuznetsov V.A., Popov V.E. Popov S.D., Surov A.V., Subbotin D.I., Bratsev A.N., Conversion of methane by CO₂ + H₂O + CH₄ plasma, Applied Energy, Vol. 148, P. 159-168, 2015.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СПИРТОВ НА ФОТОИНИЦИИРОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

Н.В. Гурьев, Е.И. Исаева

РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

isaevae@herzen.spb.ru

Интерес к синтезу монодисперсных наноразмерных частиц золота обусловлен наличием у них уникальных оптических, электрофизических, антибактериальных и каталитических свойств. Наночастицы золота применяют в качестве селективных катализаторов органических реакций, в создании вычислительных и оптических устройств нового поколения, для лечения раковых опухолей, для создания экологически чистых двигателей и многого другого.

На данный момент известно множество способов получения наночастиц золота, однако наибольшее распространение получили методы синтеза с использованием химических восстановителей в растворах [1], УФ-облучения [2] и радиолиза, электрохимического восстановления, биохимического синтеза. Основным недостатком химических методов синтеза является загрязнение образующихся наночастиц побочными продуктами и различными примесями, а также зачастую неконтролируемый процесс их формирования. Фотохимический метод отличается возможностью в процессе синтеза целенаправленно контролировать степень дисперсности, форму и размер наночастиц.

Цель работы – фотохимический синтез наночастиц золота в присутствии одноатомных алифатических спиртов, исследование их оптических свойств и кинетических закономерностей их формирования.

Для синтеза наночастиц золота к водному раствору тетрахлоаурата (III) водорода с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л добавляли равный объём 1% спиртового раствора поливинил-N-пирролидона (ПВП) (Полидон–А), после чего раствор облучали монохроматическим УФ-светом с длиной волны возбуждения 254 нм, регистрируя на каждом этапе облучения спектры поглощения в диапазоне длин волн 400 – 800 нм (СФ-2000). В качестве одноатомных алифатических спиртов использовали этанол и пропанол-2.

Фотолиз $1 \cdot 10^{-3}$ М водно-спиртовых растворов HAuCl_4 в присутствии ПВП в течение 30 минут приводит к формированию наночастиц золота, что подтверждается изменением цвета раствора со светло-желтого на рубиново-красный и появлением в спектрах поглощения полосы с характерным максимумом плазмонного поглощения при 531 – 540 нм в зависимости от условий синтеза (табл.). Облучение водно-спиртовых растворов HAuCl_4 по

сравнению с водным приводит к увеличению начальной скорости формирования наночастиц золота в 7 раз в водно-этанольном и в 30 раз в водно-изопропанольном растворах вследствие формирования вторичных восстановителей. При этом наблюдается батохромное смещение максимума плазмонного поглощения, свидетельствующее об укрупнении образующихся наночастиц золота (табл). В работе выявлено, что наиболее монодисперсные частицы золота формируются в присутствии пропанола-2 ($\delta = 0,75$ отн.ед), однако частицы, полученные в данном эксперименте, характеризуются наибольшими размерами, исходя их значений λ_{\max} поглощения (540 нм), вследствие наибольшей начальной скорости их формирования ($2,3 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹). Данный факт обусловлен формированием в процессе фотолиза пропанола-2 гидроксидиметильных радикалов $(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\bullet}\text{OH}$, которые выступают в качестве вторичных восстановителей ионов золота (III) и (I), обладающих большей восстановительной активностью по сравнению с $\text{CH}_3\text{CH}^{\bullet}\text{OH}$ радикалами [3].

Таблица

Влияние природы одноатомного спирта на положение максимума полосы поглощения (λ_{\max}), степень монодисперсности (δ), значения оптической плотности (D^{30}) наночастиц золота при фотолизе растворов HAuCl_4 ($C_m = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в течение 30 минут и на начальную скорость их формирования ($v_{\text{нач}}$, 5 минут облучения).

Образец	λ_{\max} , нм	D^{30} , отн.ед.	$\delta_{(30)}$, отн.ед.	$v_{\text{нач}}$, мин ⁻¹
$\text{HAuCl}_4/\text{H}_2\text{O}$	531	0,55	0,62	$7,2 \cdot 10^{-4}$
$\text{HAuCl}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	535	0,46	0,53	$3,1 \cdot 10^{-3}$
$\text{HAuCl}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	540	0,69	0,75	$2,3 \cdot 10^{-2}$

Список литературы:

1. Shah, M., Badwaik, V., Kherde, Y., Waghvani, H. K., Modi, T., Aguilar, Z. P., Lawrenz, M. B. // Front. Biosci. 2014. Vol. 19. P. 1320-1344.
2. Исаева Е.И., Кирюхина С.Н., Горбунова В.В. // ЖОХ. 2013. Т. 83. № 4. С. 529-533.
3. Бойцова Т.Б., Горбунова В.В., Волкова Е.И. // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 4 С. 688.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ БИОСОВМЕСТИМЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

А.А. Гуцалова, Д.Н. Лыткина, И.А. Курзина

НИ ТГУ, Томск

nastya_w@bk.ru

При создании синтетических материалов предназначенных для регенерации кости, необходимо максимально приблизить их химический и фазовый состав к составам натуральной костной ткани. Для получения композиционного материала выбраны гидроксиапатит (ГА) близкий по составу к неорганической компоненте кости и сополимер лактида и гликолида (СЛГ), который нетоксичен и биоразлагаем. Введение полимерной составляющей позволяет улучшить биосовместимость материалов, их поверхностные и механические свойства.

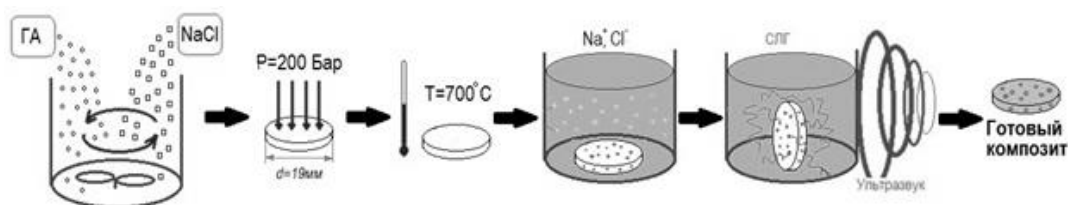


Рисунок 1. схема получения композиционных материалов

Синтез гидроксиапатита осуществляли жидкофазным методом с использованием СВЧ-излучения при $\text{pH} \sim 11$ по методике [1].

Сополимер лактид-гликолид получали методом ионной полимеризации [2]. Композиционные материалы были получены в несколько этапов: из гидроксиапатита и порообразующего агента (хлорида натрия) изготавливали таблетки, которые прокаливали при температуре 700°C , а затем вымачивали в дистиллированной воде для вымывания порообразователя. Полученные гидроксиапатитные подложки пропитывали раствором сополимера лактида и гликолида в хлороформе с обработкой ультразвуком в течение 20 мин. Варьируя содержание хлорида натрия на первом этапе, получили композит с соотношением ГА:NaCl, в подложках 3/1. Количество СЛГ после пропитки определяли гравиметрически, содержание полимера в материале составило 7%.

Идентификацию состава образцов проводили с помощью РФА и ИК анализа, которые показывают отсутствие изменений в спектрах материалов. Морфологию поверхности композитов наблюдали с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Поверхности материала с увеличением $\times 100$ видно, что материалы испещрены порами преимущественно размером до 7 мкм. Присутствуют крупные поры размером до 100 мкм. Композит имеет равномерное островковое покрытие частиц ГА полимером по всей площади поверхности и объем покрытия составляет $\sim 68\text{-}70\%$ на разных участках.

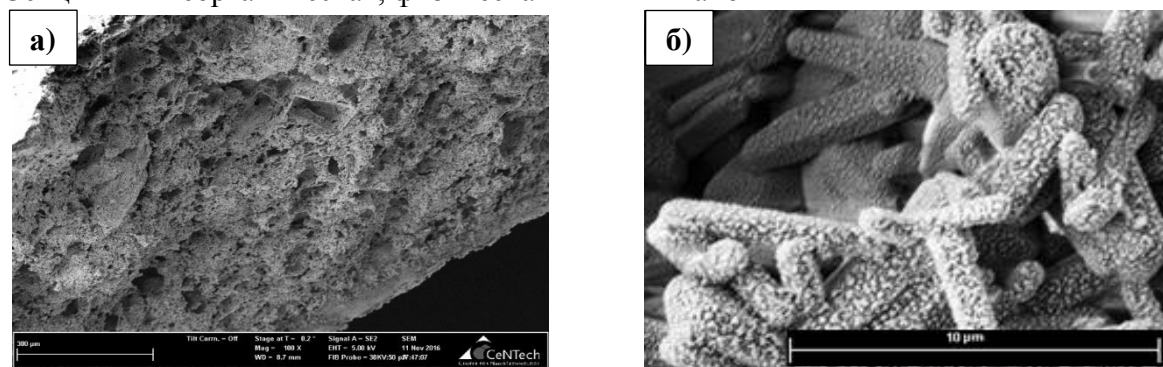


Рисунок 2. СЭМ снимки: а) срез ГА с увеличением $\times 100$; б) поверхность композита с увеличением $\times 4000$;

Таблица 1. Среднее значение параметров образцов.

Исследуемый образец	Диаметр образцов, мм	Высота образцов, мм	Значение деформации, МПа
Керамический подложка	9,32	3,57	2,357
Композиционный материал ГА:СЛГ	9,31	3,58	2,635

Исследование предела прочности на разрыв проводили на приборе Devotrans GP, параметры испытания - скорость деформации 0.01 мм/мин, инструментальная погрешность 1 %. Прилагаемая нагрузка 130 Н. Исследование предела прочности на разрыв показало, что в композиционном материале серии образцов пропитанных СЛГ максимальное среднее значение деформации возрастает на 12%, что делает композиционный материал более прочным.

Список литературы

1. Пат. 2507151 РФ, МПК С01В 25/32, С01В 33/00, Н05В 6/64. Способ получения кремниймодифицированного гидроксиапатита с использованием свч-излучения / Коротченко Н. М., Рассказова Л. А.; заявитель и патентообладатель НИ ТГУ. – опубл. 20.02.14, Бюл. № 5. – 4 с.
2. New materials based on polylactide modified with silver and carbon ions/ I. A. Kurzina [et al] // AIP Conference proceedings. – 2015. – V. 1688. – P. 030033-1–030033-7.

ОСОБЕННОСТИ ПАССИВАЦИИ ЛАТУНИ Л63 ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Т.В. Дерягина, М.В. Рылкина

УдГУ, Ижевск

derdewa93@mail.ru

Коррозионная стойкость латуней зависит от их фазового состава, природы и концентрации анионов-активаторов, что подтверждается в [1-3]. В данной работе исследовано влияние кислотности среды на пассивацию латуни Л63 при повышенных температурах. Установленные закономерности формирования пассивных оксидных пленок (ОП) на латуни Л63 могут быть использованы для выбора мероприятий, направленных на защиту латунных изделий от коррозионных разрушений и продление срока их эксплуатации.

Исследования электрохимического поведения латуни Л63 проводили в естественно аэрируемых боратных буферных растворах (ББР) при рН 6,99 ÷ 9,16 и в интервале температур от 20 до 60 °С. Во всех исследованных диапазонах потенциалов, рН и температур латунь устойчиво пассивна. ОП состоит из гидратированных оксидных или гидроксидных слоев: внутренний слой формируют $ZnO/Zn(OH)_2$ и Cu_2O , а внешний — $CuO/Cu(OH)_2$. Установлено, что повышение температуры приводит к ускорению анодного растворения латуни и замедлению ее перехода в пассивное состояние, утолщению ОП в целом. При рН 7,37 фонового электролита толщина ОП на латуни составляет 4,02 нм и 7,66 нм при 20 °С и 60 °С соответственно.

При повышении рН ББР отмечается ускорение анодного процесса в областях активно-пассивного перехода и пассивации. Следовательно, по мере снижения кислотности электролита способность латуни Л63 к пассивации снижается. Показано, что ОП утолщается по мере увеличения рН буфера от 7,37 до 9,16. Так, например, при 60 °С толщина ОП в ББР составляет 7,66 нм и 11,68 нм для рН 7,37 и 9,16 соответственно. При рН 6,99 вследствие интенсивного растворения латуни обнаруживаются более толстые пленки. Такая зависимость пассивации латуни особенно ярко выражена в ББР при 60 °С, в котором ОП латуни является максимально толстой (11,94 нм).

Установлено, что во всем интервале рН электрохимические процессы в областях активного анодного растворения, активно-пассивного перехода и пассивации контролируются диффузионной стадией, а при рН 9,16 в области пассивации осуществляется диффузионно-кинетический контроль.

Список литературы

1. Маршаков И.К. // Защита металлов. 2005. Т. 41. Вып. 3. С. 227-233.
2. Milosev I. // Corrosion Science. 2007. Vol. 49. Issue 2. P. 637–653.
3. Рылкина М.В., Кузнецов Ю.И., Калашникова М.В., Еремина М.А. // Защита металлов. 2002. Т. 38. Вып. 4. С. 387-393.

ХЛОР В ТОВАРНОЙ БЕЛЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ И ЕЕ КАЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

И.И. Петрова, В.А. Лупин, Е.Д. Софронова, А.Ю. Добош

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

irinka.vi@yandex.ru

Как правило, отбеливание целлюлозы происходит с применением хлорсодержащих химикатов. В процессе отбеливания с применением диоксида хлора, в качестве окислителя хромофорных групп лигнина, небольшая часть соединений хлора замещается на волокне. Наличие в целлюлозе соединений хлора оказывает негативное воздействие на процесс нитрации. А именно приводит к высвобождению свободного хлора. Это снижает качественные характеристики нитрата целлюлозы. Большое содержание минеральных веществ в товарной целлюлозе делает невозможным получение прозрачного целлулоида, лаков [1].

Целью работы являлось определение содержания общего и связанного хлора в различных образцах целлюлозы для установления принципиальной возможности применения растворимой целлюлозы или целлюлозы для бумаги в дальнейшей переработке в нитроцеллюлозу.

Для исследования были взяты образцы растворимой беленой целлюлозы, беленой целлюлозы для бумаги. Качественные характеристики представлены в табл. 1.

Таблица 1. Качественные характеристики образцов целлюлозы

Технические параметры	Единица измерения	Растворимая целлюлоза	Целлюлоза для бумаги 1	Целлюлоза для бумаги 2
Сухость	%	90	90	89
альфа-целлюлоза	%	93,5	87	86,5
Массовая доля золы	%	0,12	0,20	0,20
Содержание хлора	мг/кг	20	140	120

Определение содержания общего хлора и органически связанного хлора проводилось путем сжигания пробы целлюлозы при температуре от 950 °С до 1000 °С. Также проводился анализ образцов целлюлозы на содержание в них хлорид-ионов турбидиметрическим методом.

Было установлено, что общее содержание хлора в образцах растворимой целлюлозы и целлюлозы для бумаги, прошедших стадию дополнительного облагораживания до степени чистоты 98%, не оказывает негативного влияния на процесс нитрации целлюлозы.

Список литературы

1. Голубев А.Е. Получение и модификация высокоэнергетических гетероцепных полимеров на основе природного и синтетического сырья: дис. д-р техн. наук: 02.00.06. Пермь, 2017 - 376 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭКСТРАКЦИИ В СИСТЕМЕ PrCl₃ – NdCl₃ – H₂O – P507 – ТБФ – ISOPAR-L

В.А. Дорожко, М.А. Афонин

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

dorozhko.ti@gmail.com

С целью увеличения фактора разделения (β) редкоземельных элементов (РЗЭ) на примере пары Nd/Pr ранее в нашей лаборатории было предложено использовать периодическое изменение температуры в экстракционной системе на основе три-н-бутилфосфата (ТБФ) [1]. Это позволило увеличить $\beta_{Nd/Pr}$ до 1,6 по сравнению с 1,2 при экстракции в стационарном режиме при прочих идентичных условиях. В настоящее время для разделения РЗЭ цериевой подгруппы применяют более селективный, чем ТБФ, моно-2-этилгексилэфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (P507). Для этого экстрагента удержание системы в нестационарном состоянии может осуществляться колебаниями температуры в экстракторе и/или концентрацией кислоты в водной фазе.

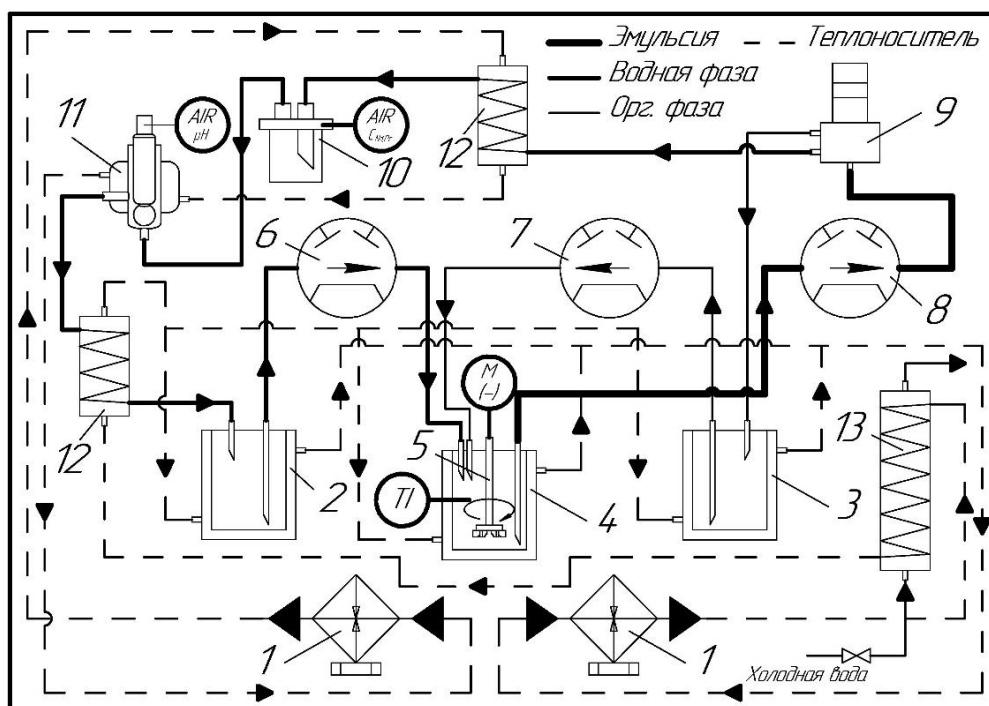
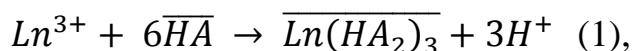


Рисунок 1 – принципиальная схема автоматизированной экспериментальной установки изучения кинетики жидкость-жидкостной экстракции. 1 – управляющие термостаты Julabo; 2,3 – промежуточные емкости с рубашкой для водной и органической фазы, соответственно; 4 – реактор с рубашкой; 5 – механическая мешалка ИХТЦ «Русредмет»; 6,7,8 – насосы-дозаторы Watson-Marlow для водной и органической фазы, Gilson для эмульсии, соответственно; 9 – центробежный экстрактор-сепаратор ЭЦ-33 НИКИМТ; 10 – проточная кювета спектрофотометра; 11 – проточная ячейка для измерения pH; 12 – 100 мм змеевиковый холодильник; 13 – 400 мм змеевиковый холодильник; TI – ртутный термометр; AIR – потенциометр Thermo Orion 720p / однолучевой автоматический спектрофотометр СФ-2000 ОКБ «Спектр».

На рисунке 1 представлена схема разработанной и построенной нами установки, позволяющей в режиме «реального времени» отслеживать влияние на экстракцию температуры. Полученные временные профили концентраций металлов в водной фазе и значений $\beta_{Nd/Pr}$ при переменной температуре в реакторе 4, при автоматическом контроле значений pH, представлены на рисунке 2.

Коэффициенты распределения неодима и празеодима из их смеси в водной фазе в экстракционной системе на основе P507 определены в интервале температур 16-65 °С. Вычислены константы экстракции металлов по реакции (1), которые использовали для расчета изменений в свободной энергии Гиббса (ΔG) для Nd и Pr. В исследуемом интервале температур $\Delta G_{Pr} = 23,9 \pm 0,6$ кДж/моль, $\Delta G_{Nd} = 20,2 \pm 0,3$ кДж/моль.



где Ln^{3+} - катионы редкоземельного металла, \overline{HA} – мономер P507.

Величина $\Delta G_{Nd} < \Delta G_{Pr}$, что дает большее извлечение Nd в экстрагент в сравнении с Pr. На рисунке 2 представлено воздействие на систему температурных колебаний в интервале 25-60 °С. Хорошо видны различия в скоростях насыщения органической фазы неодимом и празеодимом: при увеличении температуры концентрация неодима в водной фазе уменьшается значительно больше, чем празеодима. С уменьшением температуры в водную фазу неодим переходит медленнее празеодима. Волны температурных колебаний способствуют накоплению различий в скорости экстракции неодима и празеодима, что приводит к росту $\beta_{Nd/Pr}$. Вторая волна температурного колебания в значительной степени повторяет первую, как по величине получаемого в максимуме $\beta_{Nd/Pr}$, так и по величинам pH в точках минимальной и максимальной температуры.

В условиях эксперимента зарегистрировано увеличение на 65 % величины $\beta_{Nd/Pr}$ с 1,7 до 2,8.

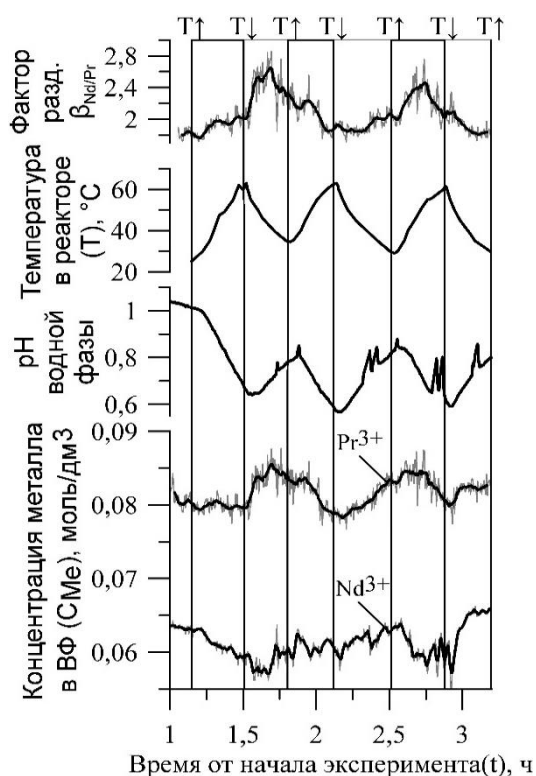


Рисунок 2 – Временные профили (снизу-вверх): концентрация Nd и Pr в водной фазе, pH водной фазы, температура, фактор разд. пары Nd/Pr

Список литературы

1. Kopyrin A. A. et al. New Methodological Approach to Investigation of Kinetics of REE Extraction in Nonstationary Conditions //Journal of Rare Earths. – 2007. – Т. 25. – №. 4. – P. 385-391.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{La}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{PO}_4$

М.О. Еникеева^{1,2}, О.В. Проскурина^{1,2}

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург,

ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Odin2tri45678@gmail.com

Наноструктурные материалы на основе ортофосфатов лантаноидов со структурой монацита обладают выдающимися физико-химическими свойствами: высокая термостойкость, химическая инертность, оптическая излучательная способность, каталитические свойства, долговечность и устойчивость к радиационным излучениям [1]. В современных технологиях однофазные монациты и композиты на их основе рассматриваются в качестве перспективных материалов для безопасной иммобилизации радиоактивных отходов [2]. Ортофосфаты лантаноидов, состоящие из двух редкоземельных элементов также исследованы [3]. Синтез ортофосфатов в гидротермальных (ГТ) условиях широко используется для получения наноматериалов, т.к. позволяет получать частицы с определенным размером и морфологией [4,5]. В данной работе сравнивается получение образцов твердых растворов $\text{La}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{PO}_4$ в гидротермальных условиях и методом осаждения.

В качестве исходных компонентов использовались лантан азотнокислый 6-водный ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (хч), гадолиний азотнокислый 6-водный ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и аммоний фосфорнокислый, 1-замещенный ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) (хч). Количество Gd - 5 атом. % по отношению к La. Синтез осуществлялся в ГТ условиях при температуре 210°C. Время изотермической выдержки в ГТ условиях составляло 0; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5 и 4 часа. Технология осаждения включала перемешивание исходных растворов в течение 30 минут, а затем добавление раствора $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в раствор нитратов La и Gd при комнатной температуре. По такой же схеме был получен образец LaPO_4 . Синтез проходил при pH1. Для получения образца в ГТ условиях раствор готовился аналогично, а затем помещался в тефлоновый вкладыш стального автоклава. Полученные осадки промывались и просушивались при 80°C.

Анализ элементного состава образцов показал, что мольное соотношение элементов La/P варьируется в интервале 0,91-0,95, соотношение Gd/La 0,04-0,06, т.е. в пределах погрешности метода можно считать его отвечающим заданной стехиометрии. Согласно данным рентгенофазового анализа образцы после осаждения представляли собой фазу рабдофана с размерами кристаллитов $\text{La}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{PO}_4$ 12.3 ± 2.3 нм, LaPO_4 11.1 ± 2.6 нм; для образцов после ГТ синтеза размер кристаллитов увеличивался до $\tau = 3$ ч, а затем немного уменьшался, что может быть связано с удалением некоторого количества воды из решетки рабдофана. Был проведен термический анализ полученных образцов, который показал, что потеря массы образцом и соответствующие этим процессам эндотермические эффекты на кривой ДСК заканчиваются при 500°C. Трансформация фазы рабдофана в монацитную структуру протекает через

Секция 2 – Неорганическая, физическая химия и нанохимия

процесс выделения воды из структуры, начиная с 550°C, что согласуется с данными [5].

Морфология полученных образцов $\text{La}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{PO}_4$ и LaPO_4 исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии. Из анализа SEM (рис. 1) видно, что частицы, полученные методом осаждения, имеют более округлую форму, полученные в ГТ условиях - стержневидную. Средняя длина стержней около 1 мкм, толщина – около 100 нм.

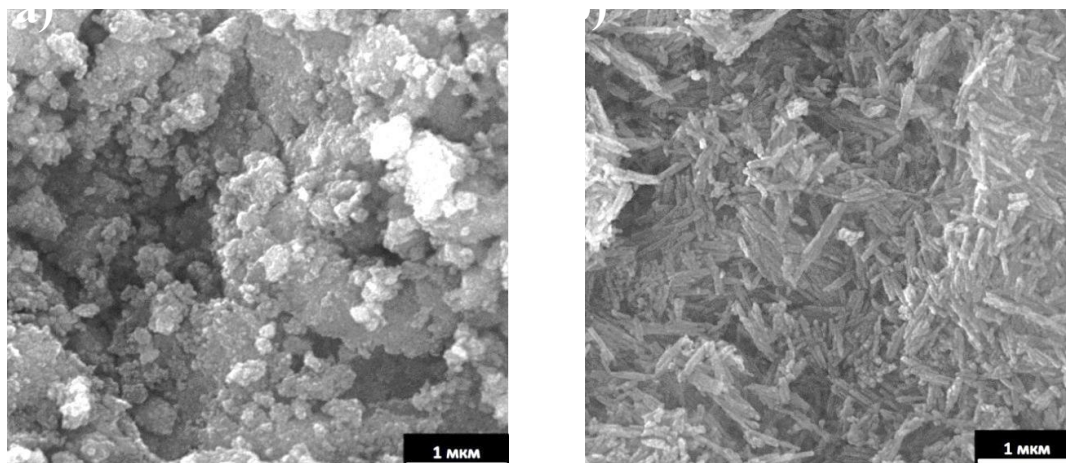


Рисунок 1- Морфология частиц $\text{La}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{PO}_4$: а) методом осаждения; б) в гидротермальных условиях $\tau = 2$.

Потенциальная перспективность использования наноструктурных материалов на основе ортофосфатов редкоземельных металлов – получение высокотемпературной керамики.

Результаты СЭМ и элементного анализа получены при использовании оборудования Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ) в рамках проекта 11.5884.2017/ИТР.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-12119.

Список литературы

1. Anfimova T., Li Q., Jensen J.O., Bjerrum N.J. //Int. J. Electrochem. Sci. 2014. N9. P. 2285 – 2300.
2. Гречановский А.Е., Еремин Н.Н., Урусов В.С. // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 9. С. 1813 – 1819.
3. Shaik N.P., Poornachandra Rao N.V., Murthy K.V.R. // Advanc. Mater. Lett. 2014. V. 5. N 12. P. 722 – 727.
4. Voakye E.E., Mogilevsky P., Nay R.S. // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V.88. N 10. P. 2740 – 2746.
5. Кенес К.М., Проскурина О.В., Данилович Д.П., Алдабергенов М.К., Гусаров В.В. //ЖПХ. 2017. Т. 90. Вып. 7. С. 833 – 840.

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ГИДРОКСОГАЛЛАТ-ИОНОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ

Е.С. Затула¹, О.В. Черемисина¹, М.А. Понамарева¹, В.Н. Сагдиев¹

¹СПГУ, Санкт-Петербург

эл. почта: ekna.kostromitina@mail.ru

Галлий является ценным конструкционным материалом в таких наукоемких областях как радиоэлектроника, полупроводниковая отрасль. Наиболее перспективным источником получения галлия являются алюминатные растворы. Дальнейшая переработка оборотных щелочных растворов (Na_2O 200-300 г/л), имеющих сложный химический и фазовый состав, затруднена из-за присутствия разнообразных примесных элементов, таких как ванадий, хром цинк (0,2 -30,0 г/л) [1].

Одним из перспективных способов выделения галлия из оборотных промышленных растворов может стать ионный обмен. Значительный интерес представляет определение форм сорбируемых ионов галлия и алюминия твердой фазой анионита путем термодинамических расчетов, проведенных на основании экспериментальных исследований, и определение термодинамических функций, характеризующих избирательность процесса. Поэтому целью данной работы является исследование процесса селективной сорбции галлия из щелочных алюминатных оборотных растворов с использованием слабоосновного анионообменной смолы D-403.

Слабоосновный анионит D-403 представляет собой макропористый полистирольный хелатный анионит молочно-белого цвета, матрица которого представляет собой сополимер стирола и дивинилбензола, с размерами гранул 0,40-1,25 мм. Активной функциональной группой является третичный атом азота.

Сорбцию галлат-, алюминат- хромат- и ванадат-ионов изучали из модельных растворов, приготовленных путем растворения оксидов Ga_2O_3 , Al_2O_3 , CrO_3 и Na_3VO_4 в растворе щелочи NaOH концентрацией 1,25 моль/кг. Характеристики сорбции определяли методом переменных концентраций в статических условиях при температуре 298 К, соотношении фаз ж:т=10 и значениях ионной силы 1,26-1,39 моль/кг (NaOH). Исходные растворы содержали: от 0,001 до 0,157 моль/кг галлия в присутствии 0,12 моль/кг алюминия, от 0,005 до 0,633 моль/кг хрома, 0,005 ÷ 0,315 моль/кг ванадия. Раствор, содержащий тетрагидроксогаллат-, тетрагидроксоалюминат-, хромат- или ванадат-ионы приводили в равновесие с анионитом и интенсивно перемешивали в течение 5-6 часов.

Содержание галлия, хрома и ванадия в пробах определяли рентгенофлуоресцентным методом. Экспериментальные данные по сорбции гидроксогаллат-ионов в присутствии алюминия представлены на рисунке 1, по сорбции хромат- и ванадат-ионов приведены на рисунке 2.

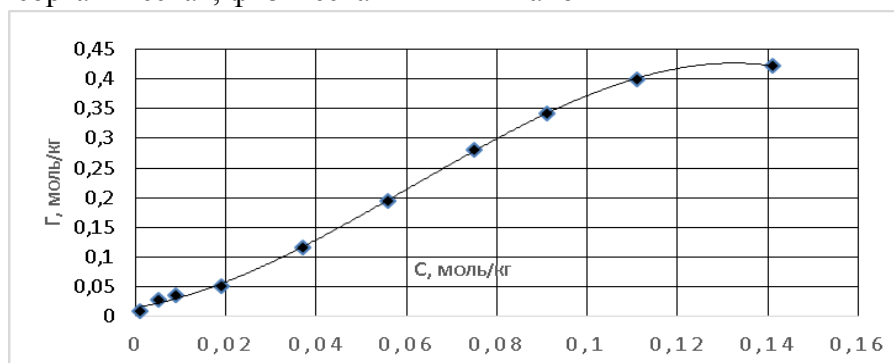


Рисунок 1. Изотерма сорбции гидроксогаллат-ионов в присутствии 0,12 моль/кг алюминия на анионообменной смоле D-403 в OH-форме

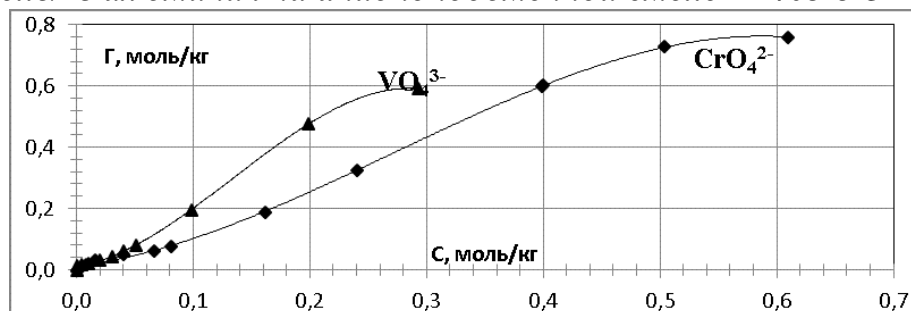


Рисунок 2. Изотермы сорбции хромат-ионов и ванадат-ионов на анионите D-403 в OH-форме

Полученные изотермы сорбции (рис.1, рис.2) описаны методом линеаризации закона действующих масс, адаптированного к ионообменным равновесиям с допущением идеальности твёрдой фазы и слабой зависимости коэффициента активности от концентрации и заряда иона, установлена стехиометрия ионного обмена. Установлено, что в процессе сорбции галлия из щелочных растворов происходит смена формы ионов в слое Штерна-Гельмгольца. По соответствию рассчитанных значений ПОЕ анионита по гидроксогаллат-ионам, $\Gamma_{\infty} = 1,02 \pm 0,05$ экв/кг, полученным из экспериментальных данных, значениям полной статической обменной емкости смолы по гидроксо-ионам 1,09 экв/кг и сертифицированной емкости 1,22 экв/кг установлены формы сорбирующихся ионов твердой фазой ионита, являющимися гексагидроксогаллатами. Рассчитаны константы и значения энергии Гиббса ионного обмена на слабоосновном анионите. Значения констант и энергии Гиббса ионного обмена для галлат-ионов: $[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}$: $K=451 \pm 17$ и $\Delta_{\gamma}G^0_{298}=23,70 \pm 0,4$ кДж/моль; для хромат-ионов составили величины: $K=24,9 \pm 1,3$ и $\Delta_{\gamma}G^0_{298}=-9,4 \pm 0,5$ кДж/моль; для ванадат-ионов: $K=67,7 \pm 3,3$ и $\Delta_{\gamma}G^0_{298}=-12,3 \pm 0,6$ кДж/моль. На основании термодинамических величин ионного обмена, рассчитанных по экспериментальным данным, определен ряд сорбционной способности анионов металлов из щелочных растворов.

Список литературы

1. Wei-Lung, C. Removal of gallium ions from aqueous solutions using tea waste by adsorption / C. Wei-Lung, W. Chih-Ta, H. Yen-Hsiang // Fresenius Environmental Bulletin. – 2010. – V.19. – №12. – P. 2848-2856

ВЛИЯНИЕ Bi_2O_3 НА МАГНИТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СВЧ-КЕРАМИКИ НА БАЗЕ LiZnMn ФЕРРИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ

А.А. Иванов, К.Д. Мартинсон

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

e-mail: andersson7@mail.ru

В последние десятилетия наблюдается повышенный интерес к различным типам СВЧ-керамики, что связано с широким спектром практического применения данных материалов. Особенно уделяется внимание LiZnMn ферритам-шпинелям, которые, благодаря своим электромагнитным параметрам, являются одними из наиболее оптимальных материалов для создания различных изделий современной промышленности, в особенности в сфере производства компонентов радиоэлектроники. Среди множества методов синтеза ферритов последнее время набирает популярность метод растворного горения, позволяющий быстро и дешево синтезировать нанокристаллические продукты с высокой степенью фазовой однородности и превращения.

В данной работе, были получены образцы LiZnMn СВЧ-керамики состава $\text{LiO}_{0.38}\text{ZnO}_{0.30}\text{Mn}_{0.06}\text{Fe}_{2.26}\text{O}_4$ на базе ферритового порошка, синтезированного методом глицин-нитратного горения и изучено влияние добавок оксида висмута на микроструктуру и магнитные параметры получаемых материалов. Синтез исходного ферритового порошка проводился с использованием глицина в качестве топлива с мольным соотношением глицина к азоту (G/N) равным 0.6. Спекание проводилось при температуре 1070 °С в течение 8 часов. Были приготовлены 7 серий образцов с различным содержанием оксида висмута от 0 до 3 весовых процентов с шагом 0.5. Состав, структура и морфология полученных образцов LiZnMn керамики были исследованы методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, атомно-адсорбционной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопией, рентгеновской дифрактометрией. Магнитные параметры были исследованы резонаторным методом.

Установлено, что магнитные параметры получаемой керамики зависят от добавок оксида висмута и достигают своего максимума при весовом содержании оксида равном 1.5 % (Таблица 1).

Таблица 1 – Магнитные параметры образцов LiZnMn феррита, полученного при различном содержании Bi_2O_3

Bi_2O_3 (вес. %)	B_m , Гс	B_r , Гс	H_c , Э	$K_{пр}$	$K_{пв}$	μ_n , Н/А ²
0	1057	640	14.3	0.61	0.32	17
0.5	2470	2034	1.68	0.82	0.4	99
1	2657	2213	1.59	0.85	0.45	104
1.5	2989	2593	1.32	0.87	0.54	114
2	2897	2541	1.64	0.83	0.55	108
2.5	2865	2487	1.86	0.85	0.58	103
3	2842	2430	2.09	0.86	0.6	96

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ОГНЕЗАЩИТНОГО ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА

Р.Р. Каширин

СПГУ, Санкт-Петербург

woodsrk@list.ru

В области пожарной безопасности активно развивается перспективное направление пассивных огнезащитных материалов. Данные огнезащитные материалы позволяют уменьшить и устранить распространяющийся фронт пожара. Данная работа посвящена огнезащитным полимерным композициям на основе интеркалированного графита.

Принцип работы огнезащитного полимерного материала (ОПМ) может быть описан тремя стадиями, указанными в таблице 1.

Таблица 1

Стадии работы ОПМ

№	Стадия	Описание
1	Нагрев	В процессе горения увеличивается температура окружающей среды. ОПМ выходит на рабочие параметры, происходит его прогрев и достижение температуры зажигания
2	Термическое расширение	В ходе прохождения горячего потока воздуха и продуктов горения фронт пламени достигает зерен активного антипирена, на микроуровне происходит взрыв зерен и многократное расширение ОПМ
3	Защитное покрытие	Образование пенококса с высокой пористостью и низким коэффициентом теплопроводности, что приводит к блокированию защищаемого объекта от фронта горения

Компоненты ОПМ целесообразно разделить на блоки. Первый блок представляет собой матрицу – основу, выполняющую роль носителя активных огнезащитных компонентов, как правило смесь полимеров. Второй блок представляет собой комплекс пассивных антипиренов – веществ, образующих слой стойкого к нагреву материала. Третий блок – смесь активных антипиренов на неорганической и углеродной основе, главной особенностью которого является многократное расширение в объеме при повышении температуры выше критической (150-170 °С). Вспучивающийся по мере нагрева слой образует защитную пористую «шубу», которая препятствует горению в заданном направлении [1].

Данная работа описывает разработанный ОПМ, апробированный в реальных условиях, разработана рецептура и налажен технологический процесс производства композиции. В качестве матрицы-носителя используется каучук альфа-метилстирольный марки СКМС-30-АРКМ-15 в сочетании со стрейнированным маслonaполненным каучуком в пропорции 1:1,3 масс. частей соответственно. Наполнители представляют собой

Секция 2 – Неорганическая, физическая химия и нанохимия

минеральные компоненты, которые хорошо диспергируются в данной марке каучука: мел гидрофобный, каолин. В качестве антипирена используется интеркалированный серной кислотой чешуйчатый графит. Молекулы интеркалята, при повышении температуры выше критической, взрывают зерна графита и расширяют их на 100-200% в объеме и в 1000% в линейных размерах. Вид интеркалированного графита и расширенного зерна представлен на рисунке 1.



Рисунок 1. Чешуйки интеркалированного графита и «вспученный» графит.

Требования по срабатыванию противопожарной муфты регламентируют препятствие теплопередачи и стойкость в течение определенного периода времени [2]. Степень перекрытия зависит от характера нагрева и термического расширения (радиальное, радиально-осевое, осевое). В испытании участвовал образец муфты противопожарной ПМ-110 с толщиной вкладыша 7 мм. В ходе испытания ОПМ полностью перекрыл отверстие с диаметром 110 мм. Результаты испытаний представлены на рисунке 2.



Рисунок 2. Образец муфты после испытаний.

В ходе исследования влияния интеркалированного графита и минеральных наполнителей был разработан огнезащитный полимерный материал. Построена наиболее совершенная рецептура композиции и достигнуты позитивные технико-экономические показатели. Эксплуатационные характеристики и степень защиты были исследованы в реальных условиях горения перекрытия в строительной перегородке.

Список литературы

1. Финаенов А.И., Трифонов А.И., Журавлев А.М., Яковлев А.В. «Области применения и получение терморасширенного графита» // Вестник СГТУ. 2004. №1. С. 77-78.
2. ГОСТ Р 53306-2009. Узлы пересечения ограждающих строительных конструкций трубопроводами из полимерных материалов. – Введ. 2010-01-01. – М.: Стандартинформ, 2009. – 2 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ФОСФАТА ЦЕРИЯ В КАРБОНАТАХ АММОНИЯ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

И.Л. Олейник, М.А. Кожина, А.П. Кузнецова

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург

kozgina_maria@bk.ru

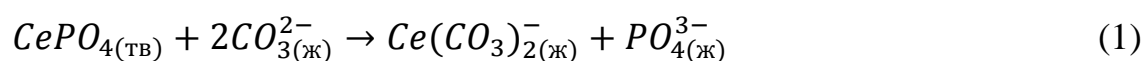
Длительное время проблеме утилизации фосфогипса не уделялось должного внимания, что привело к образованию огромных запасов лежалого фосфогипса. Транспортирование фосфогипса в отвалы и его хранение в них связаны с большими капитальными вложениями и эксплуатационными затратами. Для создания отвалов фосфогипса приходится отчуждать большие площади земель, ресурсы которых к настоящему времени исчерпаны. Хранение фосфогипса в старых отвалах, даже при правильной эксплуатации отвала, наносит вред окружающей среде.

Фосфогипс - крупнотоннажный отход производства фосфорной кислоты сернокислотным методом. Наряду с основным компонентом, сульфатом кальция, фосфогипс имеет в своем составе редкоземельные металлы, массовая доля которых составляет порядка 01,- 0,8 %. Поэтому фосфогипс можно рассматривать в качестве сырья для получения РЗМ.

Существует множество способов переработки фосфогипса. В исследовании рассматривается способ попутного извлечения редкоземельных металлов при конверсии фосфогипса на карбонат кальция и сульфат аммония (натрия). Сульфаты аммония и натрия используются для производства минеральных удобрений; карбонат кальция широко применяется в строительстве. Благодаря этому способу становится возможным сокращение отвалов фосфогипса.

На данном этапе определяются условия растворимости фосфата церия в карбонатных средах.

Уравнение лимитирующей стадии процесса растворения фосфата церия в карбонатной среде представлено в ионной форме (1).



Расчет энергии Гиббса реакции проводится по формуле (2) с учетом справочных значений энергий Гиббса для участников реакции.

$$\begin{aligned} d_r G &= [dG(Ce(CO_3)_2^-) + dG(PO_4^{3-})] - [dG(CePO_4) + 2 \cdot dG(CO_3^{2-})] = \\ &= [(-1801,840) + (-1271,517)] - [(-1815,856) + (-527,602)] = \\ &= -202,297 \text{ кДж/моль} \quad (2) \end{aligned}$$

По результатам расчета получена отрицательная энергия Гиббса, что говорит о возможности протекания процесса с точки зрения термодинамики и целесообразности изучения его кинетики.

Таблица 1. Зависимость степени извлечения в раствор фосфата церия от продолжительности растворения в 1 М растворе карбоната натрия

t, ч	$\Delta m, \%$	
	ж:т=10	ж:т=50
1	9,87	10,20
2	11,21	9,81
4	10,78	9,74
8	11,86	9,72

Предварительные испытания, результаты которых показаны в таблице 1, показали, что увеличение соотношения ж:т не обеспечивает к существенного изменения растворимости фосфата церия в карбонатном растворе. Увеличение продолжительности перемешивания при ж:т равном 10 закономерно приводит к росту растворимости. Обе серии экспериментов свидетельствуют о существовании принципиальной возможности попутного извлечения РЗМ как этапа переработки фосфогипса методом карбонизации.

Переработка фосфогипса путем карбонизации может стать не только способом получения РЗМ, но и шагом к решению одной из важнейших экологических проблем.

Список литературы

1. Medvedev A.S., Kantsel A.V. 2015. Raw materials base of rare-earth metals in Russia and variants of technological schemes for their production. Reports of the II International Scientific and Technical Conference "Modern innovative technologies for mining and processing of minerals." Publishing house "Mining book", 232-241.
2. Sizyakov V.M, Nutrihina S.V, Levin B.V. 2012. Technology of complex processing of phosphogypsum by conversion method to produce ammonium sulfate, phosphomel and new products. Journal of Mining Institute. 119, 239-244.

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГЛИЦИН-НИТРАТНОГО ГОРЕНИЯ НА
ФОРМИРОВАНИЕ, СТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ LiZnMn ФЕРРИТОВ***И.С. Кондрашкова, К.Д. Мартинсон**СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург**e-mail: martinsonkirill@mail.ru*

Известно, что СВЧ-керамика на основе LiZnMn ферритов благодаря своим электромагнитным свойствам широко используется в различных сферах современной промышленности, например, при производстве изделий радиоэлектроники. В связи с этим, интерес к ферритам-шпинелям постоянно растет, что связано с устойчивым ростом спроса материалов данного типа на мировом рынке и открытии большого количества новых сфер их практического использования. Однако, в связи с появлением новых требований к СВЧ-керамике, в первую очередь к микроструктуре и магнитным характеристикам, актуальной и важной задачей является изучение особенностей получения керамики данного типа альтернативными методами, например растворного горения.

В данной работе LiZnMn ферриты были получены методом глицин-нитратного горения при различных мольных соотношениях глицина к азоту ($G/N = 0.2; 0.5; 1.0, 1.5$ и 2.0). Согласно полученным данным, во всех образцах, синтезированных при различных соотношениях G/N , присутствует фаза шпинели. Наибольшая степень превращения ($\sim 90\%$) наблюдается у образца, полученного при $G/N = 1.0$, средний размер частиц которого составляет порядка 35 нм. Данный образец был и отожжен при температуре $1070\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 часов. Средний размер зерен полученной керамики составил 2 мкм, коэрцитивная сила – 14.3 Э, намагниченность насыщения – 1057 Гс, остаточная намагниченность – 640 Гс.

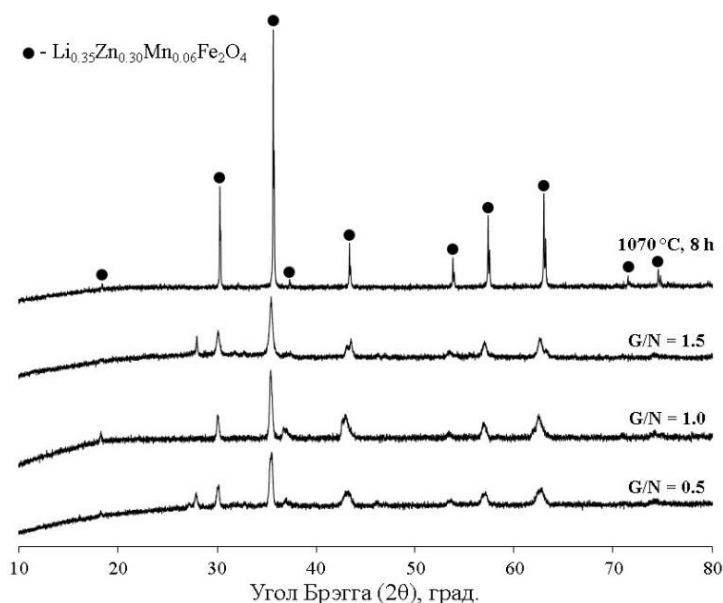


Рисунок 1 - Дифрактограмма образцов LiZnMn феррита, полученного при различных G/N и спеченного при $1070\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 ч.

ПЕРЕРАБОТКА СТОКОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А.Н. Коржов, С.А Лоза, Н.А. Романюк, К.С. Дмитриева, И.Д. Бондаренко,
В.И. Заболоцкий

ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

shtrih_000@mail.ru

Ежегодно металлургические предприятия образуют тысячи тон стоков, содержащие кислоты и другие токсичные компоненты (например, тяжёлые металлы). Сброс таких токсичных стоков наносит существенный вред жизнедеятельности человека и экосистеме в целом. Создание ресурсо-энергосберегающих и экологических методов переработки стоков в настоящее время является одной из наиболее актуальных задач.

Трудности переработки стоков металлургических предприятий связаны с большими объёмами производства и его ежегодным приростом – при производстве никеля, ванадия, хрома, кобальта и других металлов: на тонну товарного продукта - более ста кубических метров сточных вод с высокой концентрацией тяжёлых металлов, кислот и других компонентов. Применяют различные методы очистки и переработки промышленных стоков (физико-химические – флотация, озонирование, ионный обмен и т.д., реагентные методы, механические [1], мембранные методы – ультра-, нано-фильтрация, обратный осмос, электрокоагуляция, электродиализ, и т.д.).

В настоящей работе использовали электромембранный метод (электродиализ) [2] переработки сточных вод. Для исследования был выбран раствор, моделирующий стоки ванадиевого производства, содержащий ионы тяжелых металлов и сульфат ионы. Опыты проводили на лабораторной многокамерной электромембранной установке, с монополярными ионообменными мембранами производства РФ: МА-41, МК-40 и биполярными МБ-3.

В процессе электродиализной переработки модельного раствора удалось получить обессоленный раствор с содержанием около 2 г/л сульфатов, извлечь большую часть кислоты (более 90%) и тяжелых металлов от исходного содержания. Полученный обессоленный раствор по нормативам допускается использовать для технических целей. Дальнейшая переработка концентрированного раствора позволит извлечь серную кислоту для повторного использования

Таким образом, с экологической и экономической сторон электромембранный метод переработки стоков металлургических производств, является перспективным для создания безреагентной малоотходной замкнутой технологии очистки.

Список литературы

1. Сидорова. Л.П., Методы очистки промышленных сточных вод. Екатеринбург: ФГАОУ ВПО УрФУ, 2015, 114 с.
2. Мельников С.С., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Шаповалова О.В. // Тезисы докладов XII Всероссийской научной конференции «МЕМБРАНЫ-2013».

**ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ
НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА
ТИТАНА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ**

А.С. Костеникова, Е.М. Баян

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: akostenikova@gmail.com

Диоксид титана в настоящее время нашел широкое применение в различных областях науки и техники, в частности, для защиты от УФ излучения, для очистки воздуха и водных систем от различных органических загрязнителей, в производстве новых видов бумаги, красок, самоочищающихся изделий и т.д. [1-2].

Наиболее известны три полиморфные модификации оксида титана (IV): термодинамически устойчивый рутил, анатаз, обладающий высокими фотокаталитическими свойствами, и брукит.

Цель данной работы – изучение влияния различных условий гидротермального синтеза на фазовый состав и морфологию наноразмерных материалов диоксида титана.

Синтез материалов на основе нанотрубок диоксида титана проводили из TiO_2 , полученного по методике [3] гидротермальным методом при различных параметрах: температура менялась от 130 °С до 220 °С, время обработки - от 24 до 72 ч. Полученные вещества промывали до получения нейтральной среды и высушивали при 100 °С.

При изучении фазового состава рентгенофазовым анализом (дифрактометр ARL`Xtra, $CuK\alpha 1$ -излучение) установлено, что материалы преимущественно представляют собой смесь анатазной, рутильной модификаций TiO_2 .

Образцы представляют собой полые трубчатые объекты с открытым концом, имеющие внешний диаметр до 10 нм и длину до 80 нм. При повышении температуры гидротермальной обработки размер нанотрубок увеличивается, что подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп TEM Tecnai G2 Spirit Bio TWIN).

Список литературы

[1] Исаев А.Б., Оруджев Ф.Ф., Шабанов Н.С., Ильканаев Р.В., Касумов М.А. // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. 2018. Т. 33. № 1. С. 92-102.

[2] Коленько Ю.В., Бурухин А.А., Чурагулов Б.Р., Олейников Н.Н. // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 8. С. 942-949.

[3] Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Пустовая Л.Е., Федоренко А.Г. // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 12. № 5-6. С. 37-41.

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСА Zn(II) С N,N'-БИС(5-ХЛОРСАЛИЦИЛИДЕН)-1,4-БУТИЛЕНДИАМИНОМ

В.В. Ласурия, А.Н. Борисов, Т.Б. Бойцова, Л.П. Ардашева

РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

lasyriya@mail.ru

Известно, что комплексы Zn(II) с ароматическими азометиновыми основаниями NO- и N₂O₂-типа способны интенсивно флуоресцировать в видимой области спектра и могут рассматриваться в качестве перспективных материалов для создания эффективных электролюминесцентных устройств. Люминесцентные свойства комплексов [Zn(Schiff)] в растворах и поликристаллическом состоянии в основном определяются природой координированного азометина и обусловлены излучательной деградацией электронно-возбужденных состояний (ЭВС) ¹(π*–π) типа.

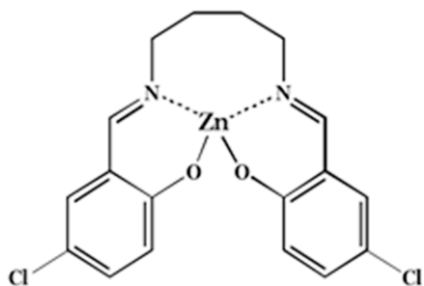


Рис.1. [Zn(5Cl-salbn-1,4)]

В данной работе рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства комплекса Zn(II) с N,N'-бис(5-хлорсалицилиден)-1,4-бутилендиамином – [Zn(5Cl-salbn-1,4)]·H₂O (рис. 1). Малорастворимый комплекс лимонно-желтого цвета получали при добавлении к горячему спиртовому раствору азометина H₂(5Cl-salbn-1,4) насыщенного водного раствора Zn(CH₃COO)₂·2H₂O.

Идентификацию вещества проводили методами электронной спектроскопии поглощения, ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Комплекс [Zn(salbn-1,4)]·H₂O хорошо растворяется только в ДМСО и ДМФА и обладает малой растворимостью в этаноле, ацетонитриле, дихлорметане. Как правило, малая растворимость комплексов [Zn(Schiff)] обусловлена межмолекулярным взаимодействием донорно-акцепторного типа с участием мономерных единиц комплекса.

Установлено, что при 293 К исследуемый комплекс интенсивно люминесцирует в поликристаллическом виде, а также в разбавленных растворах в ДМФА и ДМСО. Высокоинтенсивная полоса флуоресценции поликристаллического образца [Zn(5Cl-salbn-1,4)]·H₂O (λ_{max} = 496 нм) гипсохромно смещена относительно полосы испускания H₂(5Cl-salbn-1,4) (515 нм). Это объясняется внутримолекулярным переносом протона в возбужденной молекуле азометина и образованием низкоэнергетической люминесценцирующей хиноидной формы. Образование координационного узла [ZnN₂O₂] приводит к разрушению таутомерной формы, росту энергии излучательного перехода и гипсохромному смещению эмиссионной полосы комплекса в поликристаллическом состоянии.

По сравнению с твердым образцом комплекса, в разбавленных растворах наблюдается гипсохромное смещение максимума полосы флуоресценции (с 496 нм до 450 нм). Вероятно, при растворении происходит

координация молекул растворителя, что приводит к образованию нового комплекса, предположительно, состава $[Zn(5Cl-salbn-1,4)(Solv)]$. Кроме того, в растворах не проявляется специфическое межмолекулярное взаимодействие, связанное с «эффектом твердого тела», что в совокупности приводит к увеличению энергии излучательного перехода комплекса.

На рис. 2. представлены спектры возбуждения и флуоресценции комплекса $[Zn(5Cl-salbn-1,4)]$ в разбавленном растворе в ДМФА. Спектры даны в сравнении со спектром поглощения раствора комплекса и спектром люминесценции флуоресцеина.

Положение максимума и форма полосы флуоресценции комплекса $Zn(II)$ в растворе не зависят от энергии возбуждающего света, а спектр возбуждения хорошо согласуется со спектром поглощения. Интенсивность эмиссионной полосы комплекса одинакова в воздушно-насыщенных и деаэрированных растворах. Оценочное значение времени жизни возбужденного состояния составляет менее 1 мкс.

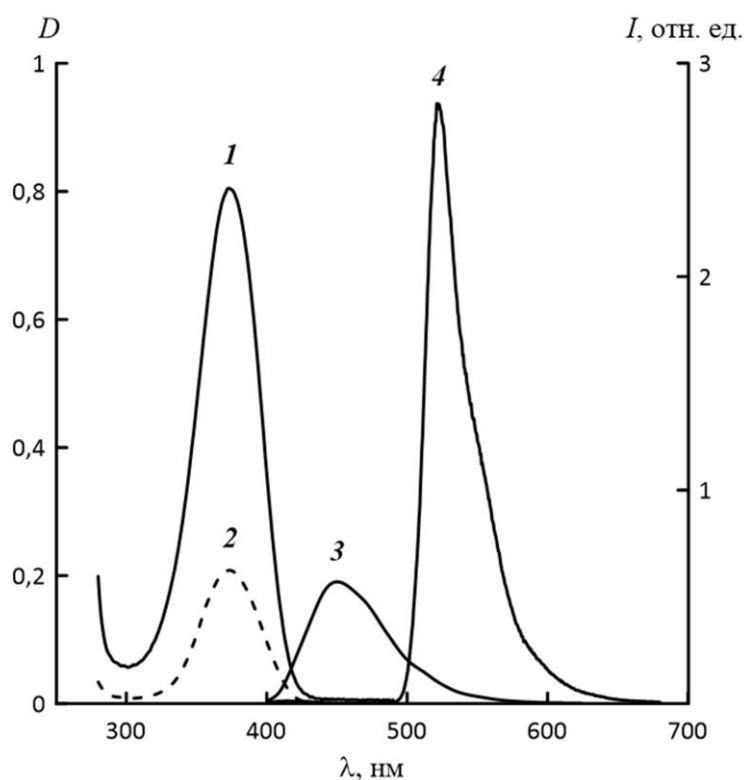


Рис. 2. Спектр поглощения (1) и возбуждения люминесценции (2) $[Zn(5Cl-salbn-1,4)]$ (293 К, растворитель – ДМФА). Спектры люминесценции $[Zn(5Cl-salbn-1,4)]$ ($\lambda_{возб.} = 370$ нм, 293 К) – (3) в ДМФА ($C = 7 \times 10^{-5}$ М), спектр люминесценции флуоресцеина в 0.1 М NaOH/H₂O – (4).

Таким образом, полученные результаты подтверждают отнесение люминесценции комплекса к излучательному переходу из низшего по энергии возбужденного состояния синглетного типа. Вероятность внутренней конверсии из высших ЭВС в низшее близка к единице. Относительным методом определены значения абсолютных квантовых выходов люминесценции в разбавленных растворах в ДМФА и ДМСО, которые составили соответственно 0,46 и 0,36. Высокие значения квантовых выходов флуоресценции комплекса, вероятно, обусловлены близким к тетраэдрическому строением координационного узла, что

приводит к ослаблению внутримолекулярного и межмолекулярного π - π взаимодействия и уменьшающую вероятности безызлучательной деградации энергии возбужденного состояния.

КИНЕТИКА НЕФТЕПОГЛОЩЕНИЯ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

А.С. Лебедева, Д.О. Собянина, В.Е. Козан

Горный университет, Санкт-Петербург

vek51@list.ru

Настоящая работа отражает некоторые результаты, полученные в ходе выполнения госбюджетной НИР № 15.50.15, этап 3 «Разработка физико-химических основ получения стеклообразных нефтесорбентов органической и неорганической природы».

В работе [1] нами было установлено, что для стеклообразных нефтесорбентов наблюдается специфический характер кинетических кривых нефтепоглощения, выражающийся в наличии максимума в начальный период времени, и сделан вывод о том, что необходимым условием его наличия является стеклообразный характер поверхности сорбента.

Среди исследованных нами стекол большой интерес представляют стекла базисной системы $K_2O - (Mg,Ca)O - P_2O_5$, так как при их использовании исчезает проблема регенерации сорбента, и он пригоден для многократного использования. После процесса сорбции сорбент с нефтью может высыпаться на землю, и на него наносятся ассоциации штаммов – деструкторов углеводов. Затем его можно применять снова или использовать в качестве удобрения АВА [2]. Впервые фосфатные пеностекла, характеризующиеся практической непотопляемостью, удалось получить только путем дополнительного введения в шихту (помимо основного вспенивателя – гидроортофосфата аммония) специально разработанных рецептур органических соединений. Данный факт приводил к увеличению себестоимости продукции и к социальным сложностям, связанным с использованием в рецептуре спиртов.

В настоящей работе взамен органических соединений был использован торф (в некоторых случаях в сочетании с ортоборной кислотой). Были синтезированы четыре серии нефтесорбентов, содержащих сверх 100 % стекла по массе: 4 % торфа (серия I), 2 % торфа (серия II), 1 % торфа (серия III), 1 % торфа и 10 % ортоборной кислоты (серия IV). На рис. 1 приведены кривые нефтепоглощения для стеклообразных нефтесорбентов серий I – III.

Для всех серий сорбентов на кинетических кривых поглощения наблюдается максимум, высота которого 0,1 г/г. Следует отметить, что состав полученных пеностекол не изменяется в зависимости от параметров получения сорбентов. Последние оказывают влияние только на характер пор в объеме пеностекла. Низкая теплопроводность торфа приводит к тому, что с увеличением его содержания термодеструкция при одной и той же температуре будет происходить с меньшей скоростью. Поэтому образующийся CO_2 в процессе увеличения массы используемого торфа будет выделяться медленнее, т.е. более длительный период времени.

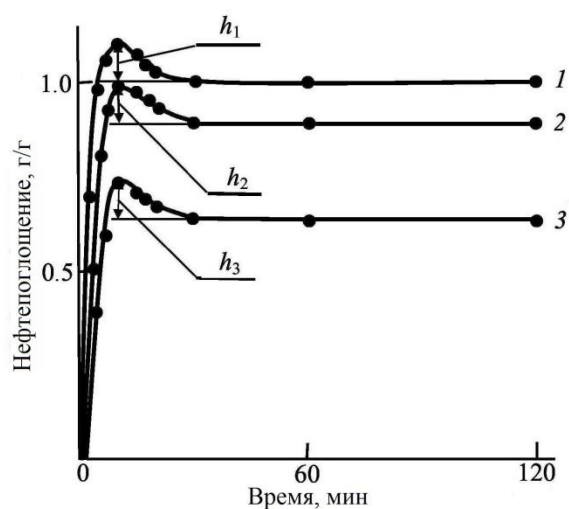


Рис. 1 Кинетика нефтепоглощения сорбентами фракции 3 – 8 мм серий: 1 – I, 2 – II, 3 – III

Исходя из сказанного, можно предположить, что увеличение массы торфа должно способствовать увеличению доли микропор в объеме пеностекла с одновременным уменьшением доли мезопор. Отмеченное, исходя из того, что микропоры, размеры которых меньше молекул растворенных веществ, не участвуют в процессе адсорбции, и поэтому при адсорбции сложных молекул органических веществ являются бесполезной частью пористой структуры, объясняет увеличение нефтеемкости сорбентов по мере уменьшения содержания

торфа. Равенство высот максимумов является еще одним подтверждением того, что эти максимумы – результат действия капиллярных сил в пространстве порозности между образцами. Отсутствие дальнего порядка в стеклах и их химически микронеоднородное строение, обоснованное Р.Л. Мюллером [3], приводят к неэквипотенциальности поверхности, что, вероятно, вызывает повышение капиллярного потенциала в капиллярах со стекловидной поверхностью (в частности, в пространстве порозности между образцами), причем тем большее, чем больше степень химической микронеоднородности. Постоянство состава нефтесорбента (независимо от рецептурно-технологических параметров получения) приводит к равенству степеней химической микронеоднородности, т.е. к постоянству капиллярного потенциала, а следовательно, и к отмеченному равенству высот максимумов на кинетических кривых нефтепоглощения.

При верности нашего предположения следовало ожидать, что увеличение степени химической микронеоднородности должно приводить к увеличению высоты максимума на кинетической кривой нефтепоглощения. Действительно, для сорбентов серии IV, в которых появляется боратная составляющая, высота максимума растет до 0,28 г/г.

Данные, полученные при обработке результатов измерения площади поверхности и пористости исследованных сорбентов, а также их максимальной нефтеемкости однозначно подтверждают определяющую роль соотношения микро- и мезопор в величине нефтеемкости сорбентов.

Список литературы

1. Kogan V.E., Zgonnik P.V., Kovina D.O., Chernyaev V.A. // Glass and Ceramics, 2014. Vol. 70, N 11 – 12. P. 425 – 428.
2. Коган В.Е., Карапетян К.Г. Поликристаллические и стеклообразные фосфорсодержащие удобрения: Монография. СПб.: ЛЕМА, 2015. 150 с.
3. Мюллер Р.Л. // Химия твердого тела. Л.: ЛГУ, 1965. С. 9 – 63.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СПЕКАНИЕ НАНОПОРОШКА КРЕМНИЯ

Д.А. Ложкина¹, Е.В. Астрова²

¹ СПбГТИ(ТУ), ² ФТИ им. А.М. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

darina.lozhka94@gmail.com

Одним из направлений исследований в области анодов литий-ионных аккумуляторов является использование пористого кремния в качестве анодного материала. Наиболее известный и широко применяемый метод получения пористого кремния – электрохимическое травление монокристаллических пластин в растворе плавиковой кислоты [1]. Однако данный метод малопроизводителен и дорог. В связи с чем появилась потребность в более производительном и экономичном методе получения пористого кремния. Одним из таких методов является высокотемпературное спекание нанопорошка Si.

В данной работе изучен процесс спекания нанопорошка кремния с целью последующего формирования анодов литий-ионных аккумуляторов.

На первой стадии производилась компрессия нанопорошка кремния при давлении 140-210 МПа. Полученные таблетки имели диаметр ~ 6 мм, толщину 400-600 мкм и пористость ~ 54%. Далее осуществлялся отжиг в инертной атмосфере аргона в диапазоне температур 1100-1200°C, время отжига составляло 1 час.

После термообработки при высокой температуре происходила значительная усадка материала, которая выражалась в уменьшении пористости от 46% для T=1100°C до 14% для T=1200°C.

Электропроводность образцов возрастала с температурой отжига, что свидетельствует о появлении связной структуры кремниевого каркаса и превышении порога протекания. Высокой температуре 1200°C соответствует удельное сопротивление 1.4 Ом·см, для T < 1150°C сопротивление увеличивается на несколько порядков.

Повышение температуры отжига приводит к увеличению размера гранул. При T ≤ 1150°C поры остаются открытыми, а при более высоких температурах большая их часть закрывается и уменьшается в размере.

Проведенные исследования показали, что при отжиге спрессованных образцов в инертной атмосфере при высокой температуре 1100-1200°C происходит образование перемычек между наночастицами и увеличение размера зерен. Компромисс, который необходимо соблюдать, чтобы использовать полученный материал для формирования анодов, состоит в том, чтобы в результате спекания появилась связная структура Si каркаса, обеспечивающая электронную проводимость, и одновременно сохранилась система открытых пор.

Список литературы

1. Е.В. Астрова, Г.В. Ли, А.М. Румянцев, В.В. Жданов. ФТП, т. 50, вып. 2, с.279-286 (2016)

ПОЛУЧЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ПО ЛИНИИ РАЗРЕЗА $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Fe}_2\text{WO}_6$

М.С. Ломакин, О.В. Проскурина

СПбГТИ (ТУ), ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

lomakinmakariy@gmail.com

В последние годы, фазы Ауривиллиуса (ФА), имеющие общую формулу $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Na}, \text{K}$ и $\text{B} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}$), получили значительный интерес благодаря своим уникальным свойствам и перспективам в применении. Вольфрамат висмута Bi_2WO_6 является простейшим представителем ФА при значении $m=1$ [1].

В нашем исследовании изучалась возможность внедрения катиона железа Fe^{3+} в ФА Bi_2WO_6 [2]. Для этого была проведена серия гидротермальных синтезов (ГТС) со следующим соотношением элементов по синтезу $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{WO}_6$ (где $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9$) (рис. 1). Кроме того, время изотермической выдержки образцов каждого состава также варьировалось ($\tau = 1.5, 3, 6$ часов). Другие параметры ГТС, а именно, pH маточного раствора – 1; степень заполнения тигля – $\eta = 0.8$; температура – $T = 200$ °С, оставались фиксированными для всей серии синтезов.

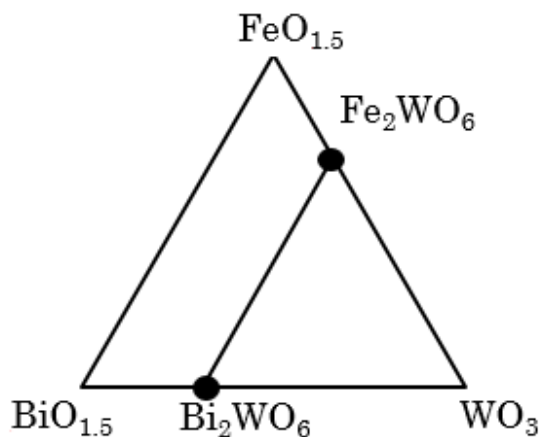


Рисунок 1 – Иллюстрация разреза $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Fe}_2\text{WO}_6$ в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Полученные образцы были исследованы комплексом физико-химических методов анализа – РФА, РФлуА, РСМА, СЭМ и ЯГР. Полученные результаты явно указывали на гетероструктурность всех образцов. На рисунке 2 представлены результаты СЭМ образца $\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{WO}_6$, из которых видно наличие как минимум двух фаз с различными морфологиями – большие сферические частицы диаметром 5-7 мкм из сросшихся наноплоскостей толщиной около 50 нм и маленькие сферические частицы диаметром 150-300 нм, состоящие, в свою очередь, из частиц размером 20-40 нм.

По данным мессбауэровской спектроскопии обнаружено, что в образце $\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{WO}_6$ железо в степени окисления +3 находится как в магнитоупорядоченном, так и в магнитонеупорядоченном состояниях. На мессбауэровских спектрах наблюдается один дублет и два секстета.

Соотношение и природа фаз менялись, в зависимости от содержания Fe^{3+} . На основании отсутствия в БД РСА дифракционных картин, схожих с полученными результатами, было предположено получение нового соединения.

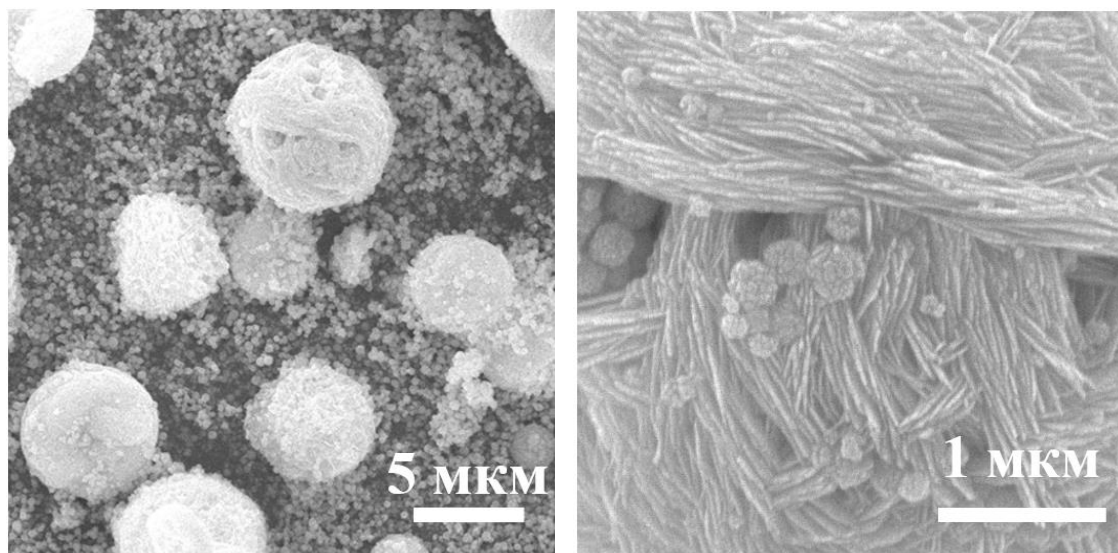


Рисунок 2 – СЭМ¹ образца $\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{WO}_6$

¹Результаты СЭМ и РСМА получены при использовании оборудования ИЦ СПбГТИ(ТУ) в рамках проекта 11.5884.2017/ИТР.

Список литературы

1. Власенко В.Г., Зубков С.В., Шуваева В.А., Абдулвахидов К.Г., Шевцова С.И. // Физика твёрдого тела, 2014, том 56, вып. 8. – С. 1504-1510.
2. Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // НАНОСИСТЕМЫ: ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА, 2011, 2 (3), С. 93–101.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛОЙ ГРУППЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Е.С. Лукьянцева, А.Т. Федоров, В.В. Сергеев

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург

lukyantseva_lena@inbox.ru

Из 1 т апатитового концентрата получается около 1 м³ производственной экстракционной кислоты, или ПЭФК, которая содержит 26-28% Р₂О₅ и 1,3-1,4 кг/м³ редкоземельных металлов (РЗМ). С другой стороны, для разложения тонны концентрата в оборотном процессе используется не менее 2,5 м³ оборотной экстракционной кислоты (ОЭФК), содержащей 19% Р₂О₅ и 0,9-1 кг/м³ РЗМ [1].

При этом большая часть особенно ценной тяжелой группы, включая соединения Yb, Y, Er и Dy, переходит в фосфорнокислые растворы. Именно они служат объектом интенсивных поисков.

Органический растворитель на базе ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) является наиболее приемлемым для экстракции РЗМ из сильноокислых фосфорнокислых растворов.

РЗМ можно концентрировать и попутно делить. Установлено, что при небольших концентрациях Д2ЭГФК в органическом растворителе извлекаются только тяжелые РЗМ.

Выявлено, что степень извлечения РЗМ резко снижается с увеличением водной фазы в связи со значительным уменьшением коэффициентов распределения металлов в органическую фазу, а также что экстракционные показатели металлов в совместном присутствии уменьшаются ввиду конкурирующего влияния.

С увеличением ступеней экстракции наблюдается повышение относительного процентного содержания иттербия в органическом растворителе. При этом извлечение диспрозия в органическую фазу меньше 1% и стремится к нулю. Максимальное концентрирование органической фазы по иттербию ограничивается емкостью экстрагента и на несколько порядков превышает его исходное содержание в растворах ЭФК.

При извлечении иттербия и иттрия оптимальное соотношение фаз $V_{aq}/V_{org} = 10$ при концентрации Д2ЭГФК равной 0,3 для иттербия и 0,7 для иттрия. Слабее всего экстрагируется диспрозий. Для достижения степени извлечения более 90% по диспрозию при использовании соотношения фаз $V_{aq}/V_{org} = 2$ потребуется 3 ступени экстракции, а при соотношении фаз $V_{aq}/V_{org} = 5$ — 6.

Список литературы

1. Локшин, Э.П., Калинин В.Т., Тареева О.А. Извлечение редкоземельных элементов из промпродуктов и техногенных отходов переработки хибинского апатитового концентрата // Цветные металлы. 2012. Т. 83. Вып. 11. С.75-79.

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ZnO/Au

Ю.С. Ляпина, Е.И. Исаева, В.М. Стожаров

РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

lyapinayuliyasergeevna33@gmail.com

В последние годы ученые активно исследуют различные полупроводниковые фотокатализаторы по причине их способности с высокой эффективностью разлагать большое количество химических веществ в водных растворах [1]. Среди этих фотокатализаторов обширно изучены наноматериалы ZnO из-за их большой площади поверхности и высокой светочувствительности. Однако, вследствие высокой ширины его запрещенной зоны (3,37 эВ) и большой энергии связи экситона (60 МэВ) применение оксида цинка в фотокатализе ограничено, в основном, ультрафиолетовым диапазоном с длиной волны ниже 385 нм.

Осаждение наночастиц благородных металлов на поверхность полупроводниковых наночастиц – это эффективный подход к производству новых материалов, которые тем самым обретут новые химические возможности [2]. Эта комбинация материалов также генерирует повышенную фотоэлектрохимическую активность. У гибридных материалов ZnO/Au расширен диапазон длин волн поглощения света и усиливается фотоиндуцированная передача заряда.

Цель работы – разработка методики фотохимического получения наноразмерных гетероструктур ZnO/Au, исследование оптических свойств и состава полученных образцов методами УФ/видимой спектроскопии и рентгено-дифракционного анализа.

Наночастицы оксида цинка были получены из $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ осаждением гидроксидом натрия (модифицированный вариант методики [3]): к 60 мл спиртового раствора (C_2H_5OH) нитрата цинка добавляли 20 мл спиртового раствора гидроксида натрия при температуре 0°C на магнитной мешалке. После этого смесь нагревали до 78°C для формирования ZnO в течение 2 часов. Далее суспензии центрифугировали пять раз в течение 5-7 минут, промывая спиртом после каждого раза.

Для получения гетероструктур ZnO/Au использовали коллоидный раствор, содержащий наночастицы оксида цинка, приливали к нему водный раствор $HAuCl_4$ (в некоторых экспериментах предварительно облученный в течение 30 мин, 1 или 2 ч) в соотношениях 4:1, 8:1 и 20:1. Полученный раствор облучали на воздухе светом с длиной волны 254 нм УФ-лампы Philips TUV 4W/G4 05, регистрируя на каждом этапе облучения спектры поглощения в диапазоне длин волн 250 – 800 нм с использованием спектрофотометра СФ-2000. Исследование кристаллической структуры синтезированных образцов проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7.

Данные спектров поглощения демонстрируют, что фотолиз растворов приводит к исчезновению максимума поглощения, характерного для Au^{3+} , в

диапазоне 300-350 нм, и, появлению полосы плазмонного поглощения в диапазоне 530-580 нм, что доказывает образование наночастиц золота. При изменении соотношения $ZnO:HAuCl_4$ от 4:1 до 20:1 и предварительном облучении водного раствора $HAuCl_4$ наблюдается увеличение степени монодисперсности наночастиц золота, о чем свидетельствует сужение полосы плазмонного поглощения. Также наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг максимума плазмонного поглощения наночастиц золота, указывающий на уменьшение размера наночастиц.

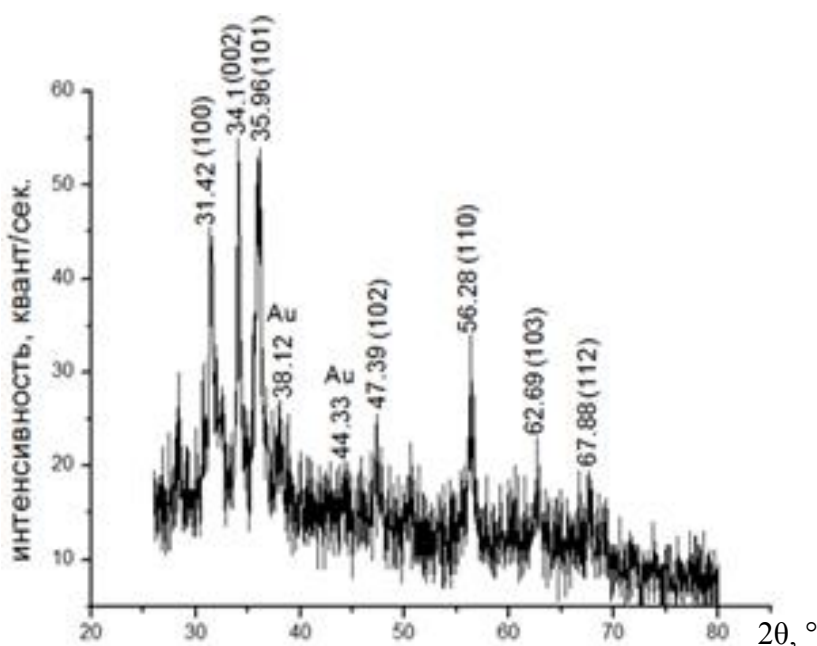


Рис. Рентгенограмма гетероструктур ZnO/Au при соотношении $ZnO:Au$ 20:1 при облучении светом с длиной волны 254 нм в течение 1 ч с предварительно облученным водным раствором $HAuCl_4$ в течение 30 мин.

На рентгенограмме образцов ZnO/Au полученных при соотношении $ZnO:Au$ 20:1 (рис.) присутствуют пики при 2θ равном 31.42, 34.1, 35.96, 47.39, 56.28, 67.88°, что отвечает гексагональной структуре «вюрцита» (JCPDS 36 14-51) по точкам (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), и пики при 2θ равном 38.12 и 44.33°, соответствующие кубической структуре золота. По сравнению с чистым оксидом цинка средний размер кристаллитов в гетерогструктурах в 1,5 раза меньше и составляет 20,5 нм, а постоянные гексагональной решётки несколько увеличены. Это свидетельствует о преимущественном проникновении атомов золота в междоузлия кристаллической решётки ZnO .

Список литературы

1. Fageria P., Gangopadhyay S., Pande S. Synthesis of ZnO/Au and ZnO/Ag nanoparticles and their photocatalytic application using UV and visible light //RSC Advances. – 2014. – Т. 4. – №. 48. – С. 24962-24972.
2. Fernando J. F. S. et al. Controlling Au photodeposition on large ZnO nanoparticles //ACS applied materials & interfaces. – 2016. – Т. 8. – №. 22. – С. 14271-14283.
3. Stroyuk O. L. et al. Size-dependent optical properties of colloidal ZnO nanoparticles charged by photoexcitation //The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Т. 114. – №. 1. – С. 220-225.

**ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА
ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНОМ ЦЕОЛИТЕ ТИПА ZSM-5,
МОДИФИЦИРОВАННОМ
ВОЛЬФРАМОМ И ЛАНТАНОМ.**

***С.Э. Мамедов, Н.Ф. Ахмедова, С.Э. Мирзалиева, С.Б. Исмаилова,
Э.А. Ганбарова, Р.Р. Ибрагимова***

Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

e-майл: n_akhmed@mail.ru

Одним из решений проблемы поиска альтернативного сырья для получения ароматических углеводородов может стать вовлечение в переработку легких газообразных углеводородов. Поэтому разработка каталитических систем для процесса превращения углеводородов, входящих в состав природного газа актуальной задачей.

Целью настоящей работы являлось изучение совместного промотирующего влияния W и La на каталитические свойства цеолита типа ZSM-5 в процессе конверсии природного газа в ароматические углеводороды.

Катализаторы готовили модифицированием H-форм цеолита типа ZSM-5 путём механического смешения с карбонилем молибдена и карбонатом лантана. Содержание вольфрама и лантана в катализаторах составляло 4,0 мас.% и 0,3-2,0 мас.% соответственно.

В работе изучено совместное промотирующее влияние лантана и вольфрама на каталитические свойства ВК-цеолита типа ZSM-5 в процессе конверсии природного газа в ароматические углеводороды. Основными жидкими продуктами являются бензол и нафталин, концентрация которых значительно увеличивается с повышением температуры процесса. В газообразных продуктах с ростом температуры реакции увеличивается концентрация водорода и уменьшается количество алканов и алкенов.

Показано, что добавка La к W-содержащему цеолиту приводит к перераспределению кислотных центров и повышению активности и селективности катализатора в образовании ароматических углеводородов из компонентов природного газа. Установлено, что в интервале температур 700-750⁰С максимальное количество ароматических углеводородов (25.4-27.6 мас.%) при селективности 79,2-80,4 образуется на катализаторах 1,5%La-4,0% W/HZSM-5. Установлено, что лантан заметно влияет на активность катализатора при сравнительно низких температурах процесса (T<700⁰С).

Список литературы

1. Восмеригова Л.Н., Восмеригов А.В., Ечевский Г.В.// Химическая технология. – 2007. - Т.8. - № 12. - С. 554-558
2. Ганбарова Е.А., Алиев Т.А., Мамедов С.Э., Махмудова Н.И. // Проблемы химии.- 2015. - №4. - С.388-392.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ГАЗОКОНДЕНСАТА НА БИЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ПЛАТИНУ

С.Э. Мирзалиева, А.З. Мамедова, Н.Ф. Ахмедова, С.Э. Мамедов*

*Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности**

e-майл: nargiz.akhmedova@gmail.com

Запрет на применение тетраэтилсвинца и требование существенного уменьшения содержания ароматических углеводородов, обуславливают необходимость введения в состав бензинов больших количеств разветвленных парафинов C_5 - C_6 . Эти соединения могут быть получены изомеризацией соответствующих *n*-парафинов, являющихся компонентами бензиновых фракций н.к.-70⁰С и стабильного газоконденсата [1,2].

Целью настоящей работы явилось изучение процесса изомеризации *n*-парафинов C_5 - C_6 стабильного газового конденсата на Pt-содержащем бицеолитном катализаторе.

Катализаторы готовили смешением *H*-формы ЦВМ с LaCaY-формой цеолита с последующим введением платины (0,5 мас.% Pt) путём ионного обмена из водного раствора тетрааминхлорида платины.

Опыты проводили на установке проточного типа в интервале температур 270-320⁰С и объемной скорости подачи сырья 2ч⁻¹ в присутствии H₂.

В качестве сырья использовали бензиновую фракцию (н.к.-62⁰С) стабильного конденсата с Бакинского НПЗ «Азерияг». Углеводородный состав фракции (мас.%): ΣC_2 - C_4 -4,9; изо- C_5H_{12} – 18,5; *n*- C_5H_{12} -36,8; изо- C_6H_{14} – 23,7; *n*- C_6H_{14} – 12,2; нафтены – 3,1; бензол – 0,8.

Установлено, что благодаря сочетанию широких (цеолит Y) и средних (ЦВМ) пор цеолитов бицеолитный катализатор обладает высокой молекулярно-ситовой селективностью по отношению к изомеризации *n*-парафинов C_5 - C_6 в составе газоконденсата. На бицеолитном катализаторе при изомеризации газоконденсата прирост октанового числа происходит за счет увеличения содержания изопентана и 2,2-диметилбутана и составляет 16 пунктов, то есть октановое число бензина повышается с 69,0 до 85,2 пункта.

В процессе превращения газоконденсата протекают также реакции раскрытия колец нафтеновых углеводородов с последующей изомеризацией образующихся *n*-парафинов, и полное гидрирование присутствующего в сырье бензола (0,8 мас.%) до циклогексана, что приводит к улучшению качества бензиновой фракции.

Список литературы.

1. Луговской А.И., Логинов С.А., Сысоев В.А. //Химия и технология топлив и масел. 2000. №5. С.30-32.
2. Ясьян Ю.П., Колесников А.Г., Завалинская Д.В.// Химия и технология топлив и масел. 2003. №5. С.32-34.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО ПАЛЛАДИЯ

А.М. Назарова, А.А. Волков, В.В. Горбунова, Е.И. Исаева

РГПУ им. А.И. Герцена, 191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48

nastii351202@gmail.com

Нанодисперсный палладий широко применяется в катализе, его рассматривают как перспективный материал для создания эффективных накопителей водорода в развивающейся водородной энергетике, а также активно ведутся работы по использованию наночастиц палладия в биологических и медицинских исследованиях.

Цель работы – фотохимический синтез наночастиц палладия, изучение влияния концентрации исходного комплексного соединения и природы стабилизатора на скорость фотохимического формирования наночастиц палладия.

Наночастицы палладия получали фотохимическим восстановлением комплекса $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$, синтезированного по методике [1]. Концентрацию $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$ варьировали в диапазоне от $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В качестве стабилизаторов применяли додецилсульфат натрия и поливинил-*N*-пирролидон (Полидон-А), концентрация которых составляла 1 масс. %.

Установлено, что фотолиз водных растворов $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$ в диапазоне концентраций $5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л в течение 3 минут приводит к изменению цвета раствора со светло-желтого на коричневый и росту оптической плотности в видимом диапазоне длин волн, что может свидетельствовать о формировании наночастиц палладия в соответствии со следующим уравнением реакции:



Увеличение продолжительности облучения до 10 минут приводит к коагуляции частиц палладия с последующей их седиментацией в виде осадка черного цвета, фазовый состав и кристаллическая структура которого были исследованы методом рентгено-дифракционного анализа. Показано, что образцы отличаются большим содержанием аморфной фазы и содержат малоинтенсивные дифракционные пики при $2\theta^\circ$, равные $39,97^\circ$ и $46,65^\circ$, соответствующие кристаллической структуре палладия. Использование стабилизаторов позволяет уменьшить начальную скорость формирования наночастиц палладия в 2-4 раза и значительно повысить их агрегативную устойчивость. Установлено, что при хранении наибольшей стабильностью обладают наночастицы палладия, полученные в присутствии Полидона-А (хранятся более 2 месяцев в растворе без изменения спектральных характеристик). Использование додецилсульфата натрия приводит к увеличению агрегативной устойчивости до 2 суток, на третьи сутки хранения в растворе наблюдается выпадение черного осадка.

Список литературы:

1. S. Navaladian, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan // *Nanoscale Res. Lett.* 2009. Vol. 4. P. 181-186.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЖИРОСТОЙКОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

К.В. Орлова, Е.Ю. Демьянцева

*Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург
kv500@yamdex.ru*

Общее стремление к экономному расходу энергоресурсов и развитие химической технологии позволили придать волокнам целлюлозы жироталкивающие свойства за счет введения в бумагу специальных защитных препаратов. Такие химикаты для бумаги были разработаны на основе фторированных соединений. Обработка бумаги фторированным защитным соединением снижает свободную энергию поверхности бумаги до уровня ниже энергии поверхностного натяжения жира. Пores целлюлозных материалов становятся непроницаемыми для жиров и масел, и отпадает необходимость в высоких энергозатратах на размол и сушку бумаги. В Россию данная технология пришла несколько лет назад, но применяемые добавки имеют высокую стоимость [1].

Целью работы является увеличение адсорбционной способности коммерческих препаратов на основе фторированных ПАВ целлюлозными волокнами и их удешевление за счёт введения ПАВ отечественного производства.

В работе были получены синергетические смеси фторированных соединений (коммерческого препарата) с катионных ПАВ отечественного производства катамином АБ. Было показано, что наибольшим синергетическим эффектом обладает бинарная смесь при соотношении компонентов 50:50, при этом критическая концентрация мицеллообразования смеси, а, следовательно, и расход веществ снизились в 50 раз. На основании коллоидно-химических характеристик найдены оптимальные концентрации данных бинарных смесей.

Способность к адсорбции исследуемых веществ целлюлозными волокнами была исследована при помощи ультрафиолетового спектрофотометра по изменению концентраций растворов до и после адсорбции.

Для катионного вещества наблюдается бимолекулярная адсорбция. Начало образования второго слоя происходит при $C_{кр}$ (ККМ). По-видимому, ионы, сорбированные из гомогенных растворов, очень прочно удерживаются целлюлозными волокнами. На целлюлозе адсорбция растворов коммерческих фторированных препаратов и бинарных смесей происходит как из молекулярных растворов, так и из мицеллярных растворах (до ККМ и после ККМ). Это объясняется образованием на поверхности «полумицелл» за счёт адсорбции молекул на уже сорбированных молекулах мономолекулярного слоя. Адсорбционная способность бинарной смеси на целлюлозных волокнах возросла в 3-4 раза, по сравнению с обработкой коммерческим фторированным препаратом.

Секция 2 – Неорганическая, физическая химия и нанохимия

Кривые десорбции показали, что около 80% адсорбированного ПАВ удерживается целлюлозой, по-видимому, за счет водородных связей.

Анализ целлюлозных материалов, обработанных исследуемыми препаратами показал идентичность показателей жиростойкости фторированных коммерческих препаратов и созданных бинарных смесей.

Таким образом, целлюлозный материал, обработанный барьерными препаратами, может быть использован для получения упаковки продуктов с повышенным содержанием жира (выпечных, кондитерских изделий и т.д.). Данная бумага обладает стойкостью не только к жирам и воде, но также к спиртовым растворам и большинству органических растворителей. Это делает ее свойства уникальными и привлекательными не только для пищевой упаковки, но и для технической переработки.

Список литературы

1. Сайт аналитического журнала упаковочной продукции; [Электронный ресурс]: <http://www.pakkograff.ru/reader/articles/materials/paper/497.php>

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКАЯ НЕЖЕСТКОСТЬ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА β - ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

В.И. Пастухов^{1,2}, Л.А. Шундрин², А. Рокенбауэр³, С. Р. Марк^{2,4}

¹НГУ, ²НИОХ СО РАН, Новосибирск, ³CRC-NAS, Будапешт, Венгрия, ⁴университет Экс-Марсель, г. Марсель, Франция

vitpastuhov@nioch.nsc.ru

Константа β -фосфорного изотропного сверхтонкого взаимодействия (ИСТВ) в случае β -фосфорилированных нитроксильных радикалов (НР) необычайно чувствительна к природе растворителя и связана со структурной нежесткостью НР. Данное свойство позволяет количественно определять микропримеси протон-донорных жидкостей в неполярных растворителях [1].

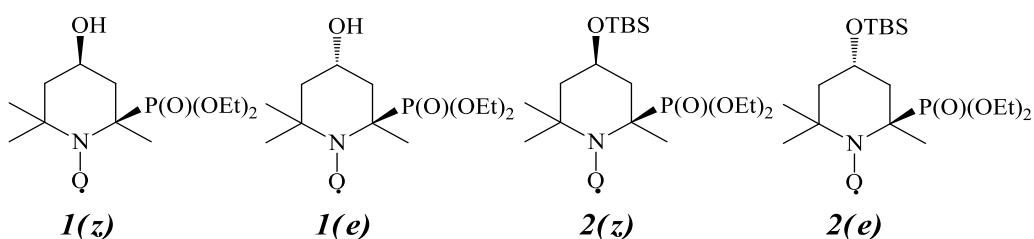


Рис. 1 Структуры исследуемых радикалов

В случае НР **1(z)** (Рис.1) фосфорноэфирный остаток может находиться в аксиальном и экваториальном положении относительно циклогексильного остова. При конформационном переходе типа «кресло-кресло» $1(z)_a \rightleftharpoons 1(z)_e$ (Рис. 2) наблюдалось образование внутримолекулярной водородной связи, которая стабилизируется в неполярных растворителях. Методом ЭПР впервые определены термодинамические параметры конформационного равновесия в толуоле ($\Delta H = -18$ кДж/моль, $\Delta S = -75$ Дж/(моль К)) и хлористом метиле ($\Delta H = -7,6$ кДж/моль, $\Delta S = -18$ Дж/(моль К)) в температурном диапазоне $193 < T < 293$ К, причем при высоких температурах в спектрах ЭПР превалирует конформер $1(z)_a$, а при низких – $1(z)_e$. НР **1(e)** и **2(z)** (Рис.1) в исследованном температурном диапазоне динамически не активны.

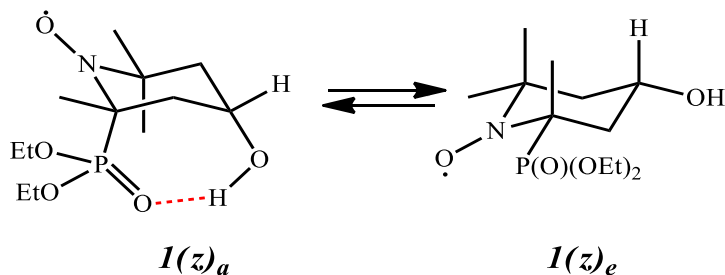


Рис. 2 Конформационное равновесие, реализующее в случае НР 1(z)

Т.к. для НР **1(z)** в полярных растворителях (вода, ацетонитрил) превалирует конформер с экваториальным расположением ядра ^{31}P ($1(z)_e$), а в слабополярных (хлористый метиле, толуол), напротив, с аксиальным расположением ($1(z)_a$), становится интересным исследование электрохимических окислительно-восстановительных (ОВ) свойств

Секция 2 – Неорганическая, физическая химия и нанохимия

указанных НР в растворителях с различной полярностью в аспекте возможного влияния конформационного перехода типа «кресло-кресло» $\mathbf{1}(z)_a \rightleftharpoons \mathbf{1}(z)_e$ (Рис. 2) на потенциалы ОВ.

В ходе работы были сделаны следующие выводы:

1. Структура НР практически не оказывает влияния на значения потенциалов электрохимического окисления.
2. В случае хлористого метилена значения потенциала электрохимического восстановления больше для НР $\mathbf{1}(z)$, в котором присутствует внутримолекулярная водородная связь Р=О - - НО, чем для НР $\mathbf{1}(e)$, в котором образование подобной связи в принципе невозможно.
3. В ацетонитриле значения потенциала электрохимического восстановления для НР $\mathbf{1}(z)$ и $\mathbf{1}(e)$ равны, что связано с невилированием конформационной динамики.
4. Стабилизация НР $\mathbf{1}(z)_a$ внутримолекулярной водородной связью Р=О - - НО в CH_2Cl_2 приводит к увеличению константы скорости распада оксамониевого катиона примерно в 4 раза по сравнению с соответствующей константой для НР $\mathbf{1}(e)$.

Таблица 1 Электрохимические окислительно-восстановительные потенциалы НР, константы скорости распада соответствующих оксамониевых катионов (k_{OK})

Р-ль НР	MeCN			CH ₂ Cl ₂		
	E_p^{1C} , В	E_p^{1A} , В	k_{OK} , с ⁻¹	E_p^{1C} , В	E_p^{1A} , В	k_{OK} , с ⁻¹
$\mathbf{1}(z)$	-1,70	0,88	1,94	-1,46	1,09	0,96
$\mathbf{1}(e)$	-1,70	0,85	0,25	-1,64	0,95	0,29
$\mathbf{2}(z)$	-1,64	0,90	5,17	-1,55	1,11	2,27
$\mathbf{2}(e)$	-1,65	0,89	1,64	-1,69	1,05	0,07

Список литературы

1. Audran G. et al. Solvent effect in β -phosphorylated nitroxides. Part 4: detection of traces of water by electron paramagnetic resonance // Organic & biomolecular chemistry. – 2016. – Т. 14. – №. 4. – С. 1288-1292.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ РЯДА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТИОКСАНТЕНОНОВ

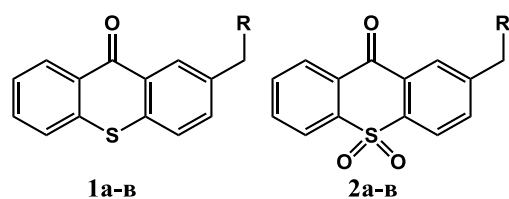
***В.И. Пастухов*^{1,2}, *И.Г. Иртегова*¹, *И.А. Оськина*¹, *Л.А. Шундрин*¹**

¹ НИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия, ²НГУ, Новосибирск, Россия

E-mail: vitpastuhov@nioch.nsc.ru

Ряд репортерных групп для электрохимического метода детекции гибридной ДНК ограничен производными ферроцена и антрахинона, имеющими близкие окислительно-восстановительные потенциалы, что препятствует их использованию на одной мультиэлектродной платформе. В связи с этим актуальна задача создания новых электрохимических меток с различающимися окислительно - восстановительными потенциалами.

Редокс-свойства тиоксантенонов **1а-в** и **2а-в** с линкерными группами для связи с олигонуклеотидами (Рис. 1) исследованы методом ЦВА на Pt-электроде в ДМФА и ДМФА-Н₂О в сочетании с ЭПР-спектроскопией, доказано образование анион-радикалов указанных соединений. Измерены потенциалы электрохимического восстановления (ЭХВ) соединений **1а-в**, **2а-в** (Таблица 1). Установлено сохранение обратимости ЭХВ в ДМФА-Н₂О для **2б** и **2в** (Рис. 2).



R = O-C₆H₄-COOMe-p (**1а**, **2а**);
S-C₆H₄-COOH-o (**1б**);
SO₂-C₆H₄-COOH-o (**2б**);
S-C₆H₄-CONHPr-i (**1в**);
SO₂-C₆H₄-CONHPr-i (**2в**)

Рис. 1 Замещенные тиоксантеноны

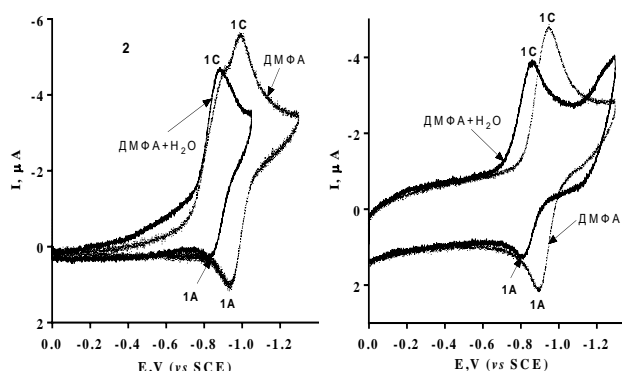


Рис. 2 Циклические вольтамперограммы соединений **2б**, **в**

Таблица 1 Потенциалы электрохимического восстановления в ДМФА модифицированных тиоксантенонов **1а-в**, **2а-в** (отн. нас. к. э.)

Соед.	1а	1б	1в	2а	2б	2в
E_p^{1C} , В	-1,56	-1,61	-1,57	-1,11	-0,99	-0,95
E_p^{1A} , В	-1,50	-1,54	-1,60	-0,95	-0,94	-0,91

Авторы благодарят Российский Фонд Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку проекта № 17-03-00944

ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА, СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНУ

М.А. Пестов, А.М. Шутец

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург

kaarlo@mai.ru

Каталитический риформинг, является основным процессом современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, используется для повышения детонационной стойкости бензинов и производства ароматических углеводородов.

Во многих крупнотоннажных технологиях нефтепереработки и нефтехимии используются каталитические системы типа «высокодисперсный металл (Pt) на оксидных носителях».

Современные представления о строении платиновых катализаторов позволили выявить важную роль ионных форм платины в катализе превращения углеводородов. Ионные формы платины представляют собой малолигандные кластеры платины – это система нескольких атомов металла со степенью окисления платины от +1 до +2, которая реализуется за счёт присутствия в координационной сфере платины электроотрицательных атомов хлора, кислорода. Предположительно, локализация платины осуществляется по местам расположения структурных неоднородностей носителя [1, 2].

Свойства платиновых катализаторов постоянно совершенствуются. В настоящее время разработаны биметаллические и полиметаллические катализаторы, обладающие более высокой каталитической активностью и комплексом иных полезных свойств. Они не лишены ряда недостатков, в частности, с их помощью невозможно перерабатывать высокосернистые продукты [3]. Однако, в литературе не удалось найти данные, указывающие на влияние химического состава подложки на каталитическую активность нанесённой на неё платины. В связи с этим нами предлагается разработать иной путь активации катализатора: в качестве носителя применить материал на основе Al_2O_3 , в состав которого входили бы оксиды d-элементов переменной валентности, которые усилят неоднородность поверхности. Другим возможным путём модификации неорганического носителя платинового катализатора представляется введение небольших количеств оксида, обладающего принципиально иным типом симметрии, например, V_2O_5 . В результате должно произойти увеличение числа активных центров на платине.

Список литературы

1. Трегубенко В.Ю., Удрас И.Е., Дроздов В.А., Белый А.С. // Журнал физической химии. 2009 Т. 83. № 12. С. 2238-2243.
2. Mager-Maury C., Chizallet C., Sautet P. and P. Raybaud. // *ACS Catal.* 2012. 2 (7) pp 1346–1357.
3. Ахметов С.А. Лекции по технологии глубокой переработки нефти в моторные топлива: Учебное пособие. — СПб.: Недра, 2007. — 312 с.

ВЛИЯНИЕ НЕИНОГЕННОГО ПАВ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ АКТИВНОСТЬ ТАЛЛОВОГО МАСЛА ИЗ ХВОЙНЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ

Ж.К. Прманова, Е.Ю. Демьянцева

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

zh.prmanova@mail.ru

В настоящее время в условиях динамично развивающегося рынка лесопромышленной продукции, важной глобальной тенденцией является стремительное внедрение наилучших существующих технологий (НСТ), основанных на инновациях. Наиболее перспективным инновационным решением в ЦБП является биорефайнинг, представляющий собой комплексную и глубокую переработку древесного сырья с переходом на производство наукоемкой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе комплексной глубокой переработки древесины [1]. Предприятиям необходимо найти дополнительные доходы от переработки отходов и одновременно найти возможность заменить дорогостоящие импортные химикаты продуктами отечественного производства. Побочные продукты производства целлюлозы сульфатной варки, такие как сульфатное мыло, талловое масло (ТМ), смоляные и жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ), представляют несомненный интерес как для лесохимических, так и для целлюлозно-бумажных предприятий в плане замены импортного сырья, разработки новых продуктов и технологии, утилизации отходов и т.п. Существующая технология выделения мыла из отработанных щелоков технологически сложна, энергоемка, а эффективность выделения составляет не более 50%. Все это делает процесс получения такого продукта для предприятий ЦБП малопривлекательным. Это связано с тем, что в основном происходит выделение только грубодисперсной фракции мыла из растворов, в то время как большая часть находится в молекулярно - и коллоидно-растворенном состоянии, представляя стабильные системы. Получаемое в процессе варки древесины сульфатное мыло и при дальнейшей его переработки талловое масло имеет ограниченные направления его использования.

В связи с увеличением в сырье доли лиственных пород (осина, береза и др.) в составе ТМ возрастает содержание жирных кислот и нейтральных веществ. Высокое содержание нейтральных веществ в ТМ является причиной невыгодной ректификации его, так как под действием высокой температуры и длительного времени пребывания в ректификационной установке жирные кислоты реагируют с высшими спиртами – главными компонентами нейтральных веществ, образуя труднолетучие эфиры. При этом снижается выход продуктов и повышается остаток в виде пека. Из сырого таллового масла древесины лиственных пород обычной вакуумной дистилляцией с присадкой водяного пара можно выделить до 70% жирных кислот в виде продукта высокой степени чистоты (доля жирных кислот 96-97%, неомыляемых веществ 1-2%) и высокой степени неопределенности

Секция 2 – Неорганическая, физическая химия и нанохимия

(йодное число до 170 г I₂/100 г продукта). Предложенные варианты извлечения нейтральных веществ достаточно затратны, а извлеченные нейтральные вещества требуют разработки технологий по получению ценных продуктов. В то же время компоненты сульфатного мыла и таллового масла обладают поверхностно-активными свойствами и их можно использовать для получения неионогенных моющих веществ, обладающих низкой способностью к пенообразованию.

Одним из путей комплексного и эффективного использования отходов производства целлюлозы - сульфатного мыла и таллового масла, предлагаемым в проекте – это возможность применения данных продуктов в процессе делигнификации древесины, заменив при этом дорогостоящие импортные синтетические поверхностно-активные препараты. Данный способ может стать основой для разработки энергосберегающей инновационной технологии как одного из направлений биорефайнинга древесины.

В работе проведены коллоидно-химические исследования водно-щелочных растворов смесей таллового масла хвойных пород древесины и неионогенного ПАВ Синтамида-5. Определены критические концентрации мицеллообразования смесей и их поверхностные активности. При соотношении компонентов в смесях талловое масло: синтамид-5 80:20 и 20:80 наблюдается синергетический эффект. В остальных смесях наблюдается антагонизм или значения близки к аддитивным. Выбранные на основании экспериментальных данных смеси веществ могут быть рекомендованы для дальнейшего изучения с целью определения обессмоливающего эффекта при их использовании в процессе делигнификации древесины.

Список литературы

1. Сайт международного информационно-технического журнала для профессионалов «Оборудование. Инструмент». Серия «Деревообработка» [Электронный ресурс].
Режим доступа: <http://www.informdom.com/derevoobrabotka/2014/1/bio-refaining-proryvnaaya-tehnologiya-pererabotki-drevesiny.html>

СТРОЕНИЕ СМЕШАННОВАЛЕНТНОГО БЕНЗОАТНОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА С ОСТОВОМ $\text{Co}_8\text{O}_4(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_{12}$

Н.Д. Соколова, А.И. Фишер

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

natashasokoloff@gmail.com

Интерес к смешанновалентным карбоксилатным комплексам кобальта, прежде всего, обусловлен использованием этих соединений в качестве катализаторов жидкофазного окисления углеводов. Кроме того, эти комплексы содержат парамагнитные центры Co(II) с $S = 3/2$, что открывает перспективы их использования в качестве мономолекулярных магнитов.

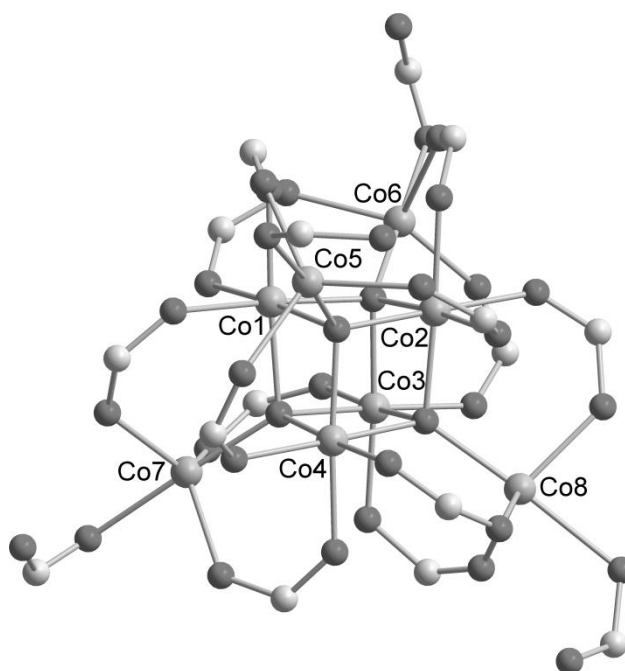
Нами получен и охарактеризован методом рентгеноструктурного анализа (РСА) новый октаядерный смешанновалентный бензоат кобальта состава $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_4(\mu_4\text{-O})_4(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_{12}(\text{PhCOOH})_4] \cdot x\text{CCl}_4$ (**I**).

Согласно данным РСА комплекс **I** кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 24.2668(13)$ Å, $b = 15.8389(7)$ Å, $c = 37.495(3)$ Å, $\beta = 108.546(7)^\circ$, $Z = 4$.

Комплекс **I** был получен в результате взаимодействия так называемого ‘ацетата кобальта(III)’ с бензойной кислотой в ее расплаве с последующей кристаллизацией продукта из четыреххлористого углерода.

Центральной частью металлсодержащего остова комплекса **I** является кубановый фрагмент $\text{Co}^{\text{III}}_4\text{O}_4$, к атомам кислорода которого дополнительно присоединены четыре атома Co^{II} (см. рисунок). Соответствующие атомы кислорода в результате становятся μ_4 -мостиковыми. Каждый из атомов Co^{III} кубанового фрагмента связан с тремя ближайшими периферическими атомами Co^{II} тремя бидентатно-мостиковыми бензоатными лигандами (фенильные фрагменты на рисунке не показаны). Это приводит к образованию высокосимметричного металлсодержащего остова $\text{Co}_8\text{O}_4(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_{12}$, описываемого редко встречающейся энантиомерной точечной группой симметрии T . К четырем периферическим атомам Co^{II} дополнительно координируются молекулы бензойной кислоты, формируя искаженное тригонально-бипирамидальное окружение этих атомов.

Валентная локализация атомов кобальта подтверждена расчетами по методу валентностей связей. Усредненные межатомные расстояния: $\text{Co}^{\text{III}}\text{-O}$ 1.876 Å, $\text{Co}^{\text{II}}\text{-O}$ 2.019 Å.



ВЫСОКОПЛОТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧЕАКТИВИРОВАННОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА

Я.А. Строкова, А.С. Голосова, Н.Н. Клименко

ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

klimenko@mustr.ru

К ведущим свойствам конструкционных строительных материалов относят предел прочности при сжатии, плотность, пористость и водостойкость. Актуальной задачей является получение прочных и плотных материалов строительного назначения с использованием энергоэффективной безобжиговой технологии [1, 2]. В настоящее время большой интерес исследователей вызывают щелочеактивированные материалы на основе отходов металлургической промышленности и топливно-энергетического комплекса, для получения которых не требуется применения повышенных температур [3].

В данном исследовании для синтеза щелочеактивированных материалов использовали гранулированный доменный шлак (ПАО «Тулачермет»; ГОСТ 3476-74), природный кварцевый песок (Раменский ГОК; ГОСТ 8736-93). В качестве щелочного активатора использовали коммерческое натриевое жидкое стекло (ООО «Быт Сервис Аква»; ГОСТ 13078-81) с силикатным модулем $M=3$ и плотностью 1300 кг/м^3 .

Для исследования влияния плотности щелочного активатора на прочность и плотность синтезируемых материалов использовали специально приготовленные путём выпаривания водные растворы силиката натрия плотностью 1300 кг/м^3 (исходное жидкое стекло), 1400 кг/м^3 и 1500 кг/м^3 . Дополнительно синтезировали серию образцов с применением жидкого стекла с максимальной плотностью (1500 кг/м^3) и суперпластификатора на базе поликарбоксилатного эфира GLENIUM® 51 (BASF) для улучшения диспергирования тонкомолотой сырьевой смеси и однородного распределения щелочного активатора.

Большое влияние на реологические характеристики смеси оказывает гранулометрический состав сырьевых материалов. Кварцевый песок и доменный шлак подвергались совместному сухому помолу в планетарной мельнице в соотношении 25:75 до удельной поверхности $300 \text{ м}^2/\text{кг}$ (по данным ПСХ-11 (SP)).

С целью повышения плотности и прочности образцы формовали методом гиперпрессования с давлением прессования 200 МПа. Отпрессованные образцы подвергались тепловлажностной обработке при температуре $95 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 часов с последующим инерционным охлаждением.

Определение физико-механических свойств материалов проводилось с помощью стандартных методов исследования. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические свойства разработанных материалов

Свойства материалов	Плотность жидкого стекла, кг/м ³			
	1300	1400	1500	1500*
Предел прочности при сжатии, МПа	47	54	9	70
Предел прочности при изгибе, МПа	17	25	13	–
Водостойкость (коэфф. размягчения)	0,85	1	0,92	1
Плотность, кг/м ³	2320	2310	2190	2310
Открытая пористость, %	16	14	19	5,5
Водопоглощение, %	7	6	10	2,4

* - состав с пластифицирующей добавкой

В результате эксперимента установили, что увеличение плотности жидкого стекла с 1300 до 1400 кг/м³ влечет за собой повышение плотности, прочности и водостойкости щелочеактивированных материалов. Однако дальнейшее повышение плотности жидкого стекла приводит к резкому снижению значений физико-механических свойств, что можно объяснить значительным возрастанием вязкости жидкого стекла, вследствие чего затрудняется равномерное распределение активатора в сырьевой смеси, а, следовательно, снижается однородность материала. Добавка пластификатора GLENIUM[®] 51 позволяет решить проблему плохого распределения щелочного связующего, сохранить тренд повышения прочности материала и значительно улучшить показатели открытой пористости и водопоглощения.

В ходе работы синтезированы высокоплотные материалы строительного назначения на основе щелочеактивированного доменного шлака и кварцевого песка с повышенной прочностью ($\sigma_{сж}=70$ МПа) и водостойкостью ($K_{разм}=1$; водопоглощение – 2,4%). Выдающихся значений физико-механических свойств разрабатываемых материалов удалось достичь благодаря использованию высокоплотного натриевого жидкого стекла ($\rho=1500$ кг/м³) в качестве щелочного активатора и эффективной пластифицирующей добавки GLENIUM[®] 51 (BASF), позволившей достичь высокой однородности сырьевой смеси, несмотря на повышенную плотность и вязкость щелочного активатора.

Исследования выполнены на оборудовании кафедры химической технологии стекла и ситаллов и Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 027-2018.

Список литературы

1. Ryu G. S. et al. The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators // Construction and Building Materials. – 2013. – V. 47. – p. 409-418.
2. Nematollahi B., Sanjayan J. Effect of different superplasticizers and activator combinations on workability and strength of fly ash based geopolymer // Materials & Design. – 2014. – V. 57. – p. 667-672.
3. Duxson P. et al. Geopolymer technology: the current state of the art // Journal of materials science. – 2007. – V. 42. – №. 9. – p. 2917-2933.

ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НИКЕЛАТА НЕОДИМА

А.П. Тарутин^{1,2}, Ю.Г. Лягалева^{1,2}, Д.А. Медведев^{1,2}

¹ УрФУ им. Б.Н. Ельцина, ² ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

vanomass333@gmail.com

В настоящее время развитие таких перспективных источников электроэнергии как твердооксидные топливные элементы ограничивается тем, что электродные материалы, обладающие хорошей термомеханической совместимостью с электролитом, характеризуются недостаточными электрохимическими характеристиками, и наоборот. Эти проблемы можно решить с помощью разнообразных методов модифицирования химического состава электродов. Чаще всего авторы различных работ, посвященных химическому модифицированию таких популярных в настоящее время электродных материалов как $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$), уделяют внимание допированию в В-подрешетку, реже в А-подрешетку. Эти методики позволяют в значительной мере улучшить термомеханическую совместимость электрода и электролита, а также улучшить электротранспортные характеристики электродов. Однако электрокаталитические характеристики никелитов в основном зависят от кислородной динамики, что подталкивает к рассмотрению иных методов модифицирования химического состава.

Цель настоящей работы заключается в исследовании улучшения электрохимических характеристик посредством нового метода модифицирования электродных материалов – анионного допирования.

Однофазные порошки составов $\text{Nd}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta-x}\text{F}_x$ где $x = 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$, были получены с помощью твердофазного метода синтеза, гомогенизацию проводили в планетарной мельнице в среде ацетона. Для синтезированных материалов получены данные о таких характеристиках, как температурная зависимость содержания кислорода (термогравиметрия), термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) (дилатометрия), общая проводимость (4-х зондовый метод), электрохимическая активность (импедансная спектроскопия).

Установлено, что все образцы обладают пространственной группой $Fm\bar{3}m$. ТКЛР материалов увеличивается от 13.3 K^{-1} для недопированного материала до 14.3 K^{-1} для материала $x = 0.05$, после чего снижается до 13.5 K^{-1} для материала $x = 0.1$. Изменение состава кислородной подрешетки не приводит к значительным изменениям общего значения проводимости. С другой стороны, значения поляризационных сопротивлений (R_p) с изменением содержания фтора варьируются в большом диапазоне. Для базового материала характерны значения R_p около 4.3 Ом см^2 при $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$. Замещение кислорода на фтор приводит к уменьшению заполнения кислородной подрешетки, что, в свою очередь, увеличивает мобильность кислорода. В результате R_p при $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ снижается до 2.8 Ом см^2 для $x = 0.05$. Дальнейшее увеличение концентрации фтора

значительно уменьшает число носителей заряда для ионного транспорта, за счет снижения содержания кислорода. Поэтому R_p для $x = 0.1$ растёт до значений 9.2 Ом см^2 при $T = 650 \text{ °C}$ (рис. 1).

Анионное допирование является относительно малоизученной сферой химического модифицирования. Оно обладает значительным потенциалом для усовершенствования функциональных свойств перспективных электродных материалов, примером которых служит $\text{Nd}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$. В качестве вывода стоит отметить, что замещение кислорода на фтор до содержания в 0.05 приводит к улучшению кислородной мобильности, и, соответственно, к значительному улучшению электрохимических характеристик. Данный метод может послужить высокоэффективным дополнением к традиционным методам химического модифицирования. Катионное допирование способно эффективно улучшать основные функциональные характеристики материалов (проводимость, ТКЛР и т.д.). Введение же небольших концентраций допанта в анионную подрешетку позволяет достичь усовершенствования электрокаталитических характеристик, недостижимого при применении исключительно катионного допирования.

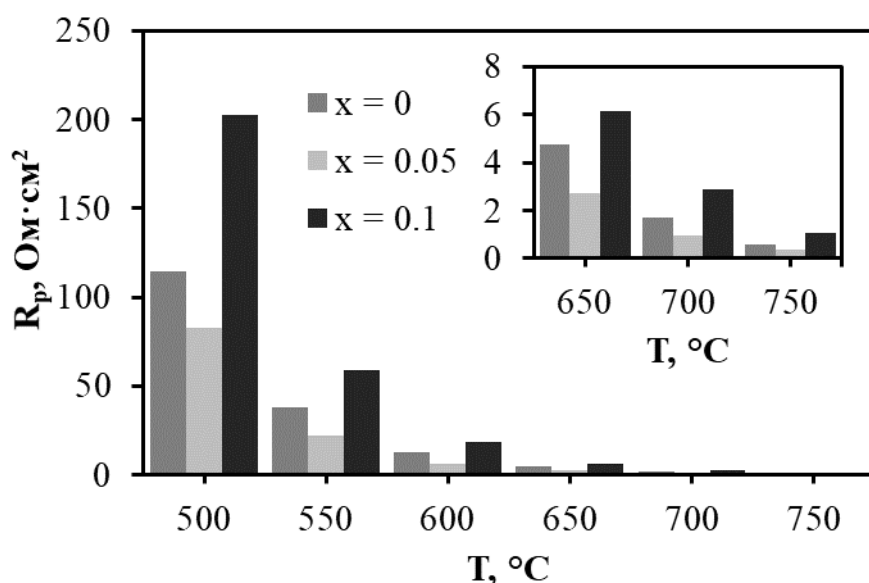


Рис. 1 – температурная зависимость поляризационного сопротивления для электродов состава $\text{Nd}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta-x}\text{F}_x$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-20063.

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОМ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_3$

Л.Р. Тарутина^{1,2}, Ю.Г. Лягаева^{1,2}, Н.А. Данилов^{1,2}, Д.А. Медведев^{1,2}

¹ УрФУ им. Б.Н. Ельцина, ² ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

hakimovaliana@rambler.ru

Материалы на основе церато-цирконатов бария считаются перспективными кандидатами для их применения в электрохимических устройствах. Наличие в таких материалах протонной проводимости обуславливает высокий интерес к этой группе соединений из-за меньшей энергии активации протонного транспорта, в отличие от кислород-ионного. Однако большая разница между химическими и термическими свойствами данных электролитов с перспективными электродами препятствует их эффективному применению в электрохимических устройствах. Модифицирование электролита переходными элементами способно привести к появлению электронной проводимости при сохранении химической и термомеханической совместимости с другими функциональными материалами.

Цель настоящей работы заключается в получении оксидных материалов с общей формулой $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1 \dots 0.7$), а также исследовании их структурных и транспортных свойств.

Материалы состава $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ были получены методом цитрат-нитратного синтеза. Кислородная нестехиометрия порошковых материалов была определена термогравиметрическим методом. Аттестацию структурных и микроструктурных свойств проводили с использованием рентгенофазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии. Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) определяли при помощи дилатометрии. Для изучения общей и поляризационной проводимости материалов применяли четырехзондовый (на постоянном токе) и двухзондовый (на переменном токе) методы соответственно.

По результатам РФА установлено, что рефлексы рентгенограмм образцов базового состава и $x = 0.1$ описываются гексагональной структурой, в то время как материалы с содержанием железа выше $x = 0.2$ – кубической. Определено, что по мере возрастания x , происходит уменьшение объема элементарной ячейки. На основании полученных данных по проводимости и термическому расширению исследуемых материалов установлено, что с увеличением содержания железа происходит как рост электронной проводимости, так и значений ТКЛР. Таким образом, сделан вывод, что оптимальные функциональные свойства достигнуты в материалах с умеренным содержанием железа ($x = 0.4 - 0.5$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-20063.

СИНТЕЗ BiVO_4 И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СИСТЕМЕ $\text{BiVO}_4\text{-BiFeO}_3$

А.В. Тимчук, О.В. Проскурина

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

tricktimy@yandex.ru

В данном докладе рассматривается система, состоящая из двух компонентов: BiVO_4 и BiFeO_3 . Для исследования были приготовлены два образца.

Для приготовления обоих образцов использовался феррит висмута BiFeO_3 , синтезированный при помощи струйного микрореактора [1].

Ванадат висмута BiVO_4 для первого образца (далее образец 1) синтезировался осаждением из кислого ($\text{pH}=1$) раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ нейтральным раствором метаванадата натрия NaVO_3 с использованием ультразвукового диспергатора VENPUN UD-20. Для синтеза второго образца BiVO_4 (далее образец 2) часть полученного осадка отделялась, и среда над ним доводилась до нейтральной ($\text{pH}=7$).

Далее образцы осажденного BiVO_4 под маточными растворами выдерживались в гидротермальных условиях при 140°C в течение 12 часов, затем промывались и высушивались [2].

Оба образца исследуемой системы ($\text{BiVO}_4\text{-BiFeO}_3$) были приготовлены выдержкой в гидротермальных условиях при 220°C в течение 24 ч (в нейтральной среде, $\text{pH}=7$) смеси аморфного BiFeO_3 и кристаллического BiVO_4 в мольном соотношении $\text{Fe}:\text{V} = 1:1$. Образцы в дальнейшем высушивались и подвергались последовательному прокаливанию до 500 и 800°C .

Характерными особенностями образцов стало наличие фазового перехода при нагреве от 25 до 500°C . В образце 1 фазовый переход отсутствует; образец 2 при нагреве до 500°C переходит в другую фазу. При нагреве до 800°C в обоих случаях так же имеет место фазовый переход. Рентгенофазный анализ проводился с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000.

Усредненный состав образцов 1 и 2 после прокаливания до 800°C составил соответственно $\text{Bi}_{71,7}\text{Fe}_{6,1}\text{V}_{5,7}\text{O}_{16,4}$ и $\text{Bi}_{20,3}\text{Fe}_{12,0}\text{V}_{4,7}\text{O}_{63,0}$. Морфологические особенности и элементный состав образцов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа Oxford Instruments.

Список литературы

1. Абиев Р. Ш., Гусарова В. В. Формирование наночастиц BiFeO_3 с использованием струйного микрореактора //ЖОХ. – 2018. – Т. 88. – №. 10. – С. 1699-1704.

2. Guo M. et al. Fabrication of BiVO_4 : Effect of structure and morphology on photocatalytic activity and its methylene blue decomposition mechanism //Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. – 2016. – Т. 31. – №. 4. – С. 791-798.

СПЕКТРОФОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА РЕНИЯ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОРБЕНТОВ

А.С. Игнатович, Р.Р. Хисматуллин

СПГУ, Санкт-Петербург

ion_reo4@yandex.ru

Традиционные запасы сырья имеют тенденцию сокращения, отвалы и «отработанные» месторождения являются достаточно крупными источниками загрязнения окружающей среды. По этим причинам, многие современные медеплавильные комбинаты озадачились внедрением технологии переработки шламов. Основной технологией перспективной технологией является гидрометаллургическая переработка, а именно выщелачивание шламов, в гидрометаллургии меди это позволяет извлекать кроме основного компонента также и побочные, одним из которых является рений, большая часть запасов которого содержится в месторождениях меди.

Одной из самых перспективных технологий попутного извлечения рения является ионообменная сорбция, так как рений является рассеянным элементом, а сорбция находит активное применение для селективного извлечения низкоконцентрированных компонентов. Для создания технологии и выбора сорбента необходимо определение термодинамических и кинетических параметров ионита. Это требует доступного, легко воспроизводимого в условиях большого количества проб метода анализа. [1]

Для подобных целей подходящим является спектрофотометрический метод определения рения, так как его отличают простота, доступность оборудования, а также относительная точность методов и быстрота анализа. Спектрофотометрические методы определения широко используются в аналитической химии рения. Диапазон концентраций, при которых возможно обнаружения рения 10^{-2} - $10^{-5}\%$. В основном, среда определяемых растворов является кислой, в щелочи же рений определяют только по светопоглощению перренат-ионов щелочных металлов и тетрафениларсония. Относительно друг друга спектрофотометрические методы различаются тоже, например, большинство органических индикаторов и реагентов для определения рения токсичны, труднодоступны из-за своей редкости и стоимости (в сравнении с другими). Метод, связанный с образованием роданидного комплекса рения и соответствующие ему реагенты относительно недороги по цене, а также легкодоступны. По вышеперечисленным причинам был выбран метод, основанный на реакции не полностью восстановленного из перрената аммония рения с роданид-ионом. [2,3]

В итоге применяемый нами тип анализа описывается следующим образом: к 20 мл раствора перрената, содержащего больше, чем 0,4 мг рения прибавляются 15 мл концентрированной хлороводородной кислоты, 2 мл 20%-ного пересыщенного раствора хлорида олова, 2 мл 20%-ного раствора роданида калия, проба разбавляется водой до 50 мл и через 2-4 минуты измеряется оптическая плотность при длине волны 378 нм. Определению рения при этом методе мешают ионы молибдена и меди (II), а также вольфрама. Избавиться от перечисленных ионов помогают экстракция или сорбция. В случае, если содержания рения в аликвоте меньше, чем 0,4 мг, калибровка и измерение оптической плотности идет при длине волны 432 нм [2]. Метод был опробован для определения сорбционной кривой анионита АВ-17-8 в определении влияния различных компонентов раствора выщелачивания на сорбционную способность смолы. Приведена сорбционная кривая на рис.1. В результате расчетов получено, что емкость ПОЕ сорбента 1,93 моль/л (по перренату аммония), а ДОЕ 0,82 моль/л, что соответствует заявленным характеристикам сорбента (ПОЕ не менее 1.15 мг-экв/мл, ДОЕ не менее 700 мг-экв/м³)

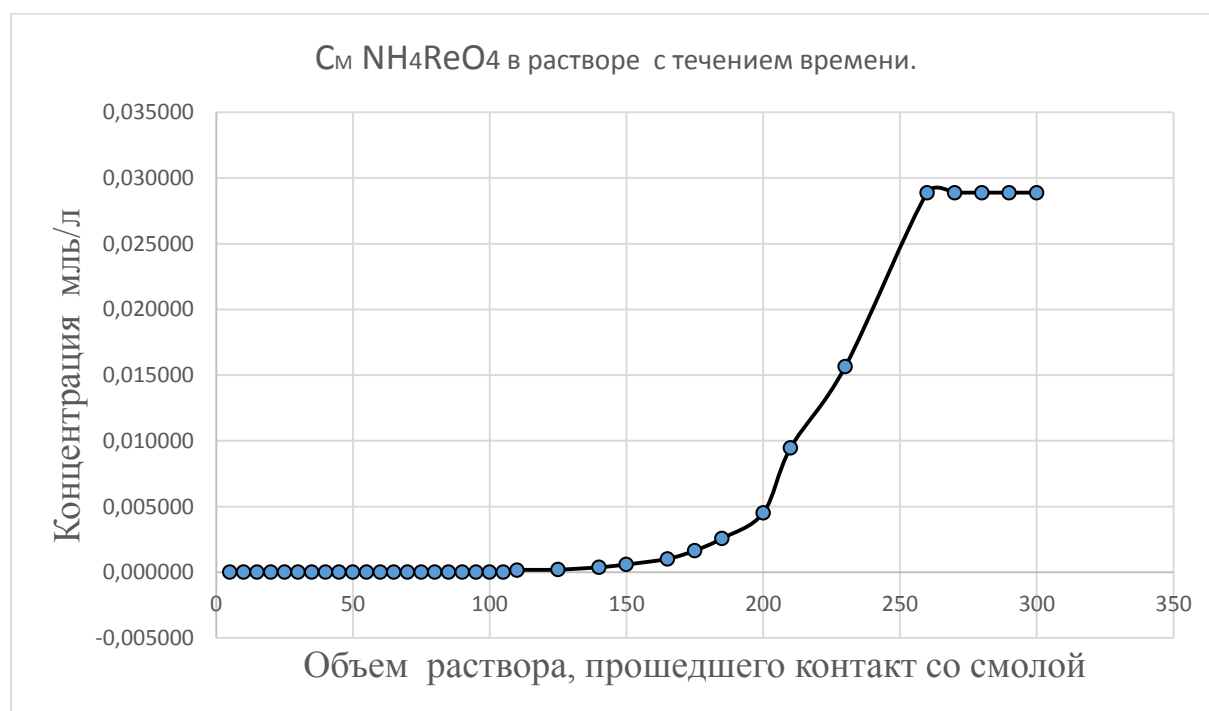


Рис.1

Список литературы

1. Лакерник М.М., Севрюков Н.Н. Металлургия цветных металлов. Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1957. 536 с.
2. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. М:Наука, 1974. 322 с.
3. Keshavarz Alamdari, S.K. Sadrnezhaad, Z.M.Shabestari//J. Mater. Sci. Tnechnol. 2005 Vol. 21 No.2 P.239-242

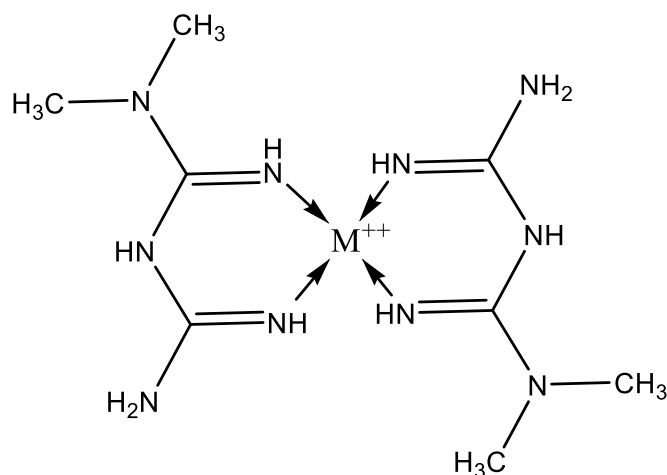
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) С N,N- ДИМЕТИЛБИГУАНИДОМ

О.И. Цветкова

Тверской государственный университет, Тверь

olga-cvetkova-97@mail.ru

Комплексные соединения кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с N,N-диметилбигуанидом (BG) получены в твердом состоянии в результате взаимодействия водных растворов сульфатов металлов и гидрохлорида BG при pH=10. Образцы были выделены в виде осадков фиолетового (кобальт), оранжевого (никель) и пурпурного (медь) цвета. После промывания на фильтре холодной водой образцы были высушены при комнатной температуре и, затем, при 80 С в течение 3 часов в сушильном шкафу. Выход продуктов составил: $\text{Cu}(\text{BG})_2\text{SO}_4$ – 33%, $\text{Ni}(\text{BG})_2\text{SO}_4$ – 44%, $\text{Co}(\text{BG})_2\text{SO}_4$ – 28%. Методом электронно-зондового анализа с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350, используемого в качестве аналитической приставки к растровому электронному микроскопу JEOL JSM-6610LV показано присутствие в образцах углерода, азота, кислорода и серы, а также металла, соответствующего комплексу (меди, никеля или кобальта). Термические характеристики образцов исследованы методом синхронного ТГ/ДСК анализа на установке Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Также было проведено исследование методом ИК спектроскопии на приборе Bruker Equinox 55. Предполагаемая структурная формула комплексов приведена на рисунке:



N,N-диметилбигуанид (метформин) широко используется в медицинской практике для лечения сахарного диабета. В лекарственных формах (таблетках) используется в виде гидрохлорида.

Эксперименты выполнены на приборах Тверского регионального межведомственного центра коллективного пользования.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛАТА ЛАНТАНА $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$

В.А. Цвинкинберг^{1,2}, А.С. Толкачева^{1,2}, Е.Ю. Пикалова^{1,2}

¹*Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург,*

²*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН*

a.s.tolkacheva@urfu.ru

Никелат лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ имеет структуру типа K_2NiF_4 , и относится к фазам Раддлесдена-Поппера первого порядка. В настоящее время кристаллическая структура и физико-химические свойства $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ достаточно хорошо изучены, и данный материал используется в качестве воздушных электродов электрохимических устройств и мембран для получения кислорода.

Несмотря на имеющиеся преимущества, электронная проводимость слоистого никелата лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (60-80 См/см при 700°C) недостаточна для эффективной работы катода. Однако электронная проводимость никелата лантана. В ряде работ было показано, что допирование $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ изовалентными примесями (Pr, Ca) повышает электропроводность и общее количество междуузельного кислорода никелата лантана, что способствует более быстрому кислородно-ионному транспорту. Поэтому предполагается, что допирование гадолинием увеличит количество междуузельного кислорода $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, так как малый размер катиона по сравнению с La^{3+} увеличит размер междуузлий.

Целью данной работы является синтез и сравнение свойств составов с разной концентрацией допанта (Gd).

В результате синтеза было обнаружено, что повышение концентрации допанта выше $x=0,6$ начинается образование второй фазы. Это говорит о том, что состав $\text{La}_{1,4}\text{Gd}_{0,6}\text{NiO}_4$ является границей образования твёрдого раствора.

Для выбранных образцов была построена зависимость ТКЛР от концентрации гадолиния (рис 1,2).

Наблюдается тенденция к снижению ТКЛР допированных составов, что согласуется с общими кристаллографическими и физико-химическими представлениями при температуре до 600 °С. Однако при увеличении температуры выше 600 °С большую роль начинает играть влажность. Так как в сухой среде (парциальное давления паров воды 0,04 кПа) так же наблюдается незначительное снижения значений ТКЛР, а во влажной среде присутствует небольшая тенденция к увеличению ТКЛР с повышением концентрации допаната.

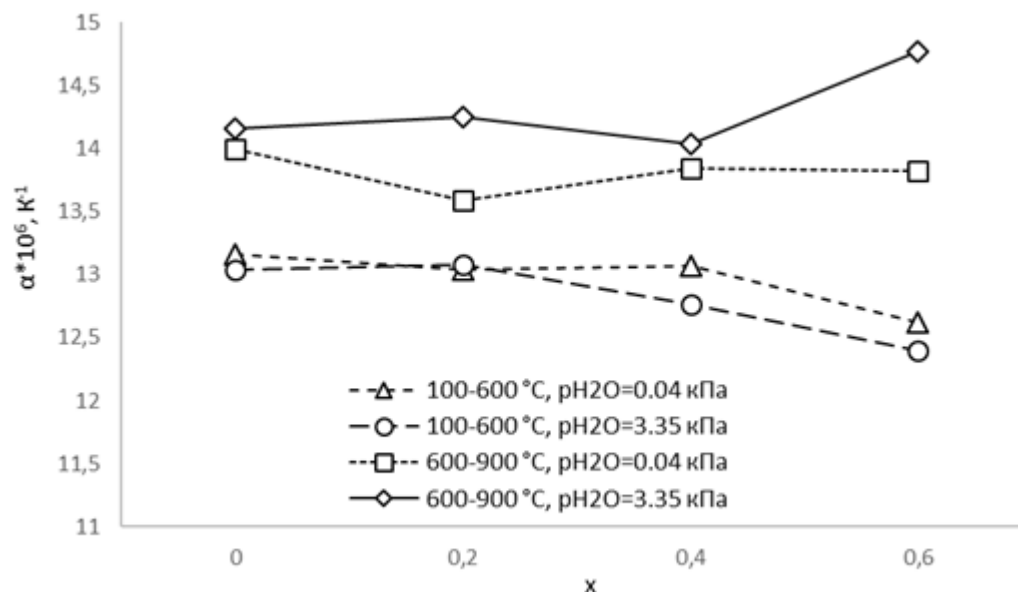


Рисунок 1 – Зависимость ТКЛР образцов от концентрации гадолиния в $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{NiO}_{4+\delta}$.

При повышении концентрации допанта электропроводность сначала увеличивается, а затем после 20% замещения допанатом, начинает уменьшаться. Причиной данной зависимости, скорее всего, является вторая фаза образцов с большой концентрацией допанта. Поэтому допирование образцов на 30% и более не целесообразно.

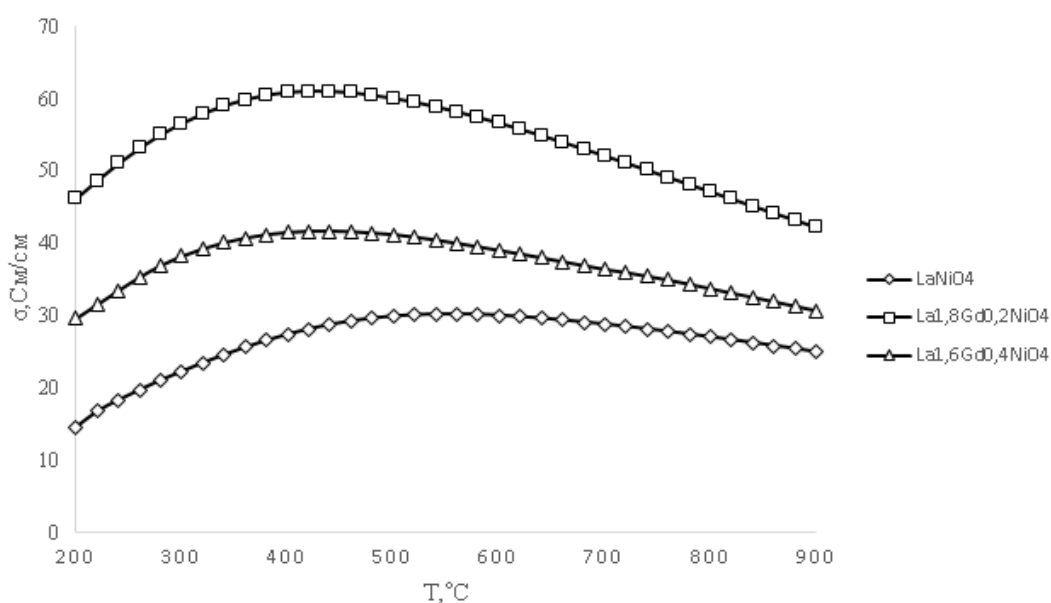


Рисунок 2 – Зависимость электропроводности от концентрации гадолиния в $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{NiO}_{4+\delta}$.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГИДРОКАРБОАЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА

В.В. Целиков, А.С. Навоян, И.Т. Жадовский

Горный университет, Санкт-Петербург

tselikovkasha@gmail.com

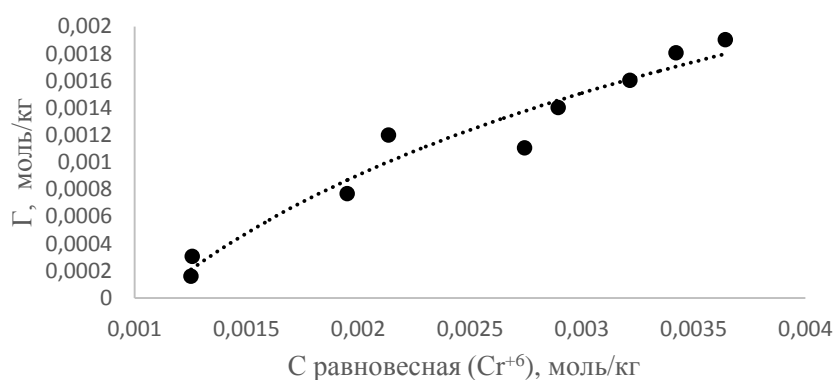
Исследована адсорбция хромат иона в щелочных растворах сорбентом, получаемым путем взаимодействия алюминатно-содового раствора с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Гидрокарбоалюминат кальция (ГКАК) - является активным материалом ГКАК кристаллизуется с высокой скоростью за 40-60 минут в среде сильных электролитов в условиях глиноземного производства (вместо нескольких месяцев в водной среде).

Гидрокарбоалюминат (ГКАК) соединяет в себе свойства сверхактивного ионообменника за счёт выделения в раствор анионов OH^- , адсорбента тяжелых металлов за счёт активности поверхности и коагулянта.

В настоящей работе исследуются адсорбционные свойства ГКАК, благодаря которым можно очищать промышленные щелочные и водные растворы от ионов тяжёлых металлов, а именно анионов шестивалентного хрома.

Исследование проводилось на модельных растворах разной концентрации с содержанием хромата калия от 0,03 до 0,4 г/л. Соотношение ж/т равнялось 10. Пробы помещались на встряхиватель на 60 минут и фильтровались. Измерения проводились методом фотометрии с дифенилкарбазидом. Из полученных данных рассчитаны значения предельной сорбции по формуле:

$$\Gamma = (C_0 - C_p) \cdot \frac{V \cdot \rho}{m}, \text{ моль/кг.}$$



Зависимость равновесной концентрации в пробе от значения предельной сорбции

По результатам расчетов построена изотерма, изображенная на рисунке, вид которой отражает мономолекулярную адсорбцию

Список литературы

1. Сизякова Е.В. Использование гидрокарбоалюминатов кальция в производстве цементов специальных марок // Современные научные исследования и инновации. 2015. № 6. Ч. 1
2. Сизяков В.М. О механизме образования гидрокарбоалюмината кальция и его переходе в трехкальциевый гидроалюминат. ЖПХ, Т.71, Вып.6, 1998. С.1390-1392.

СОЗДАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОЙ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ СУСПЕНЗИИ НАНООКСИДОВ ZnO .

А.В. Щербашина^{1,2}, А.П. Коскин²

¹НГТУ, ²ИК СО РАН, Новосибирск

vasya.shch.a@mail.ru

Для охлаждения технологических используются приспособления от самых простых (лопасти, рёбра или радиаторы), до более сложных таких как принудительная подача воздуха или жидкости через каналы. Эффективным, с точки зрения высокого теплоотведения и повторного использования тепла, является использование жидкостных теплоносителей [1]. Применение простых жидкостей (вода, ряд гликолей) обладающих высокой теплопроводностью малоперспективно в электротехнических приложениях, вследствие их высокой диэлектрической проницаемости. В настоящий момент, наиболее распространённым является использование коммерчески доступных полиметилсилоксановых жидкостей ($MS-X$, где X – вязкость).

Известно, что теплопроводность ряда жидкостей с низкой диэлектрической проницаемостью может быть существенно увеличена при введении в них наночастиц, при условии получения устойчивых наносуспензий («nanofluids») [1-2]. В частности, высокая теплопроводность зафиксирована для наносуспензий с содержанием нанотрубок и нанодисперсных алмазов [2]. В представленной работе исследована теплопроводность ряда наносуспензий с содержанием оксида цинка. Среди преимуществ данных систем следует выделить низкую стоимость ZnO , а также отработанные методики получения устойчивых нанозолей [4].

В ходе работы, нанодисперсный оксид цинка был получен в результате осаждения солей $ZnX (II)$, (где $X = SO_4^{2-}, NO_3^-, OAc^-$), с последующим прокаливанием гидроксида цинка при температурах 300-400°C. В качестве дисперсанта использовался олеат цинка (до 5 мас%). Полученные суспензии (1-3 вес.% ZnO) в керосине (КО25), а также смесях КО25-полиэтиленгликоль (м.в. – 200 г/моль; ПЭГ-200) характеризовались средним размером частиц 20-50 нм и были устойчивы к осаждению в течении как минимум 24 ч.

Для тестирования теплопроводящих свойств полученных суспензий была создана экспериментальная установка (Рисунок 1а), эмулирующая процесс отведения тепла от разогреваемых элементов. Установка состояла из: латунной кюветы (1, 7мл) погружённой в термостатируемую среду (2, 20°C). Внутри ёмкости вносили испытуемую жидкость (3, 5 мл) и погружали нагревательный элемент (4), не соприкасающийся со стенками ёмкости и снабжённой термопарой (5). Вследствие высокой теплопроводности стенок кюветы на термопаре устанавливалась равновесная температура ($T_{равн}$ – характеристическое время ≈ 5 мин), обусловленная нагреванием элемента и отдачей в термостатируемую среду через слой испытуемой жидкости (Рисунок 1б).

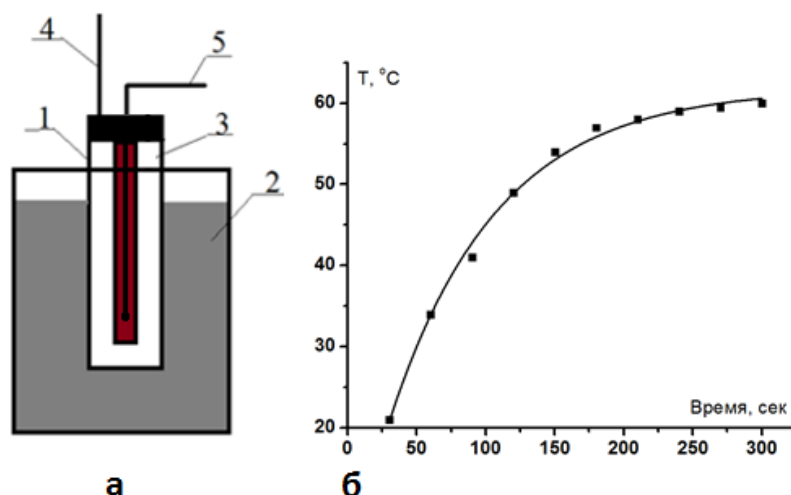


Рисунок 1

Таблица 1 – Результаты испытания теплопроводящих жидкостей и наносuspензий на их основе

№	нч	растворители	T _{равн}	№	нч (вес.%)	растворители	T _{равн}
1	–	KO25	63,7	5	–	MS-20	62,3
2	–	KO25-ПЭГ200 (0,25 об.)	61,9	6	ZnO(0,5)	KO25-ПЭГ200 (0,34 об.)	51,1
3	–	KO25-ПЭГ200 (0,3 об.)	57,5	7	ZnO(1)	KO25-ПЭГ200 (0,34 об.)	49,7
4	–	KO25-ПЭГ200 (0,34 об.)	55,4	8	ZnO(2)	KO25-ПЭГ200 (0,34 об.)	52,3

В результате проведенных исследований была протестирована наблюдаемая теплопроводность серии бинарных жидкостей и наносuspензий на их основе. Согласно полученным результатам, оптимальным оказался состав 1 вес.% ZnO/KO25-ПЭГ200 (0,34 об.% гликоля).

Список литературы:

1. Mauro Lomascolo, Gianpiero Colangelo, Marco Milanese, Arturo de Risi. Review of heat transfer in nanofluids: Conductive, convective and radiative experimental results. *Journal of Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, vol. 43., pp. 1182-1198
2. S. Akbarzadeh, M. Farhadi, K. Sedighi, M. Ebrahimi. Experimental Investigation on the Thermal Conductivity and Viscosity of ZnO Nanofluid and Development of New Correlations. 2014, no. 2(2), pp. 149-160.
3. Ruoyu Hong, Tingting Pan, Jianzhong Qian, Hongzhong Li. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. *Journal of Chemical Engineering*, 2006, no. 119, pp. 71-81

СЕКЦИЯ 3

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ**

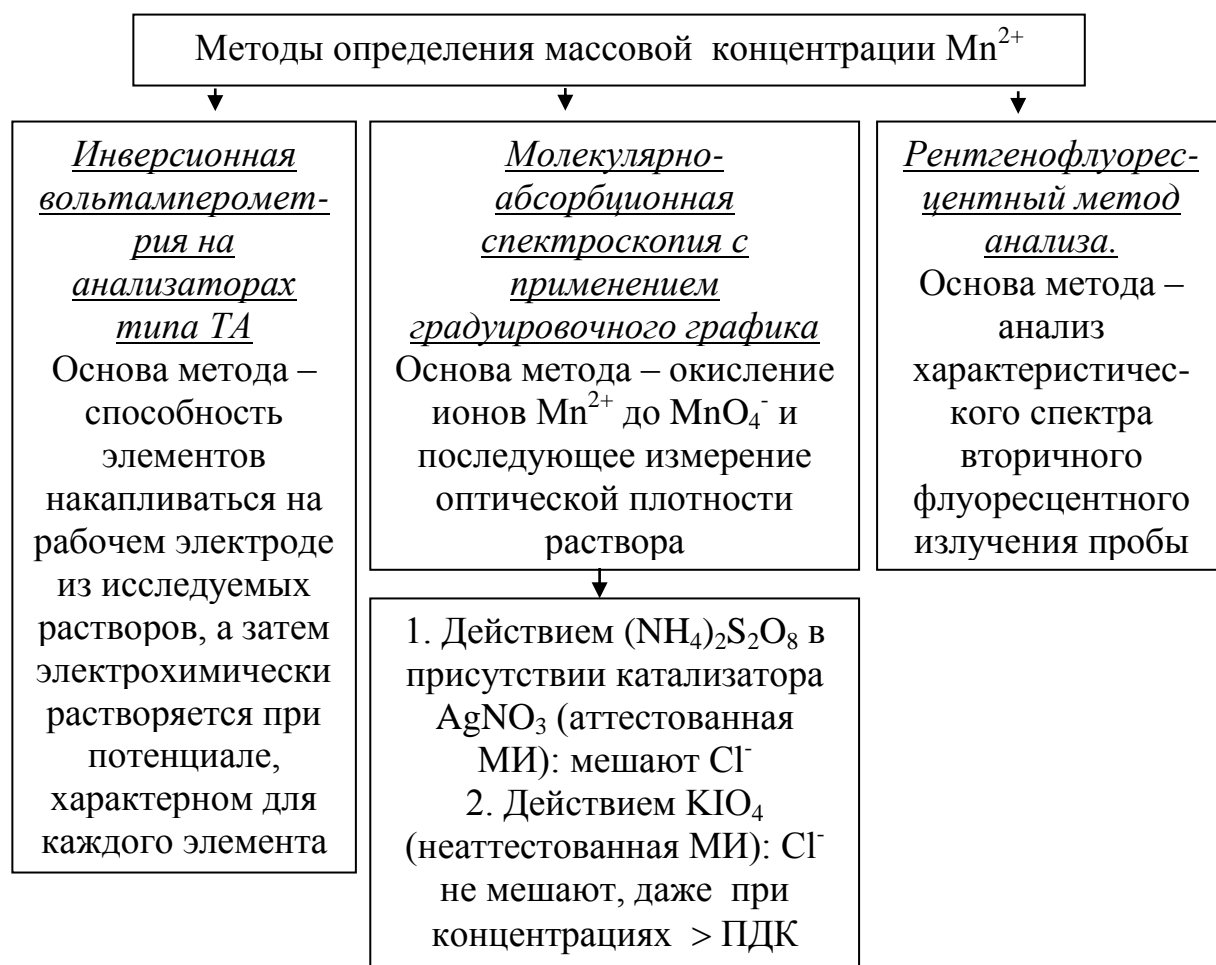
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЯДА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ И ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

Т.И. Белова¹, С.Ю. Лоханина¹, Л.В. Трубачева¹

¹ФГБОУ ВО «УдГУ», Россия, 426034, г.Ижевск, ул. Университетская 1
tatyana.belova.96-96@yandex.ru

Качество результатов измерений в лаборатории подтверждается в ходе оперативного внутрилабораторного контроля [1]. При его проведении, как правило, используют специальные образцы. Образец для контроля (ОК) – вещество с установленными путем аттестации значениями одной или нескольких величин, которые характеризуют состав или свойства этого вещества, предназначенное для контроля точности результатов испытаний близких по составу или свойствам веществ [2].

Большинство выпускаемых на сегодня образцов – это растворы одного из контролируемых показателей качества, их матрицей является, как правило, дистиллированная вода. Поэтому лаборатории стремятся использовать образцы, которые по своим химическим и физическим свойствам имитируют анализируемый объект. Особенно это важно при определении микрокомпонентов, поскольку в реальных объектах их концентрации на порядок ниже содержаний сопутствующих ионов [3].



В ходе эксперимента создан специальный ОК на основе смеси неорганических веществ, имитирующий содержание основных компонентов природных вод, таких как Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- . С использованием аттестованных методик проведен статистический эксперимент, определено содержание ряда компонентов ОК. Рассчитаны их аттестованные значения (АЗ) и такие метрологические характеристики образца как неопределенность АЗ, неопределенность от неоднородности и от способа аттестации (таблица).

Наряду с компонентами матрицы образец содержал микрокомпоненты, в том числе ионы Mn^{2+} и тяжелых металлов. Содержание марганца определялось тремя методами, приведенными на схеме. Результаты, полученные в ходе определения содержания марганца в ОК, подтверждены исследованием образца с помощью рентгенофлуоресцентного метода анализа.

Таблица Метрологические характеристики ОК

Массовая концентрация, мг/дм ³	АЗ	U(АЗ) P=0,95	Неопределенность от		
			способа аттестации	неоднород- ности	нестабиль- ности
хлорид-ионы	285,9	9,2	0,88	4,36	0,023
нитрат-ионы	59,6	5,6	0,53	2,67	0,00021
гидрокарбонат-ионы	298,8	7,2	0,51	3,56	0,0034
карбонат-ионы	40,5	3,3	0,23	1,61	0,0017
pH, ед. pH	9,72	0,15	0,01	0,07	$4,9 \cdot 10^{-5}$
Значение щелочности, ммоль/дм ³					
свободная (A _p)	0,68	0,05	0,004	0,03	$2,6 \cdot 10^{-5}$
общая (A _T)	6,25	0,04	0,003	0,02	$4,3 \cdot 10^{-8}$
Mn (II), мг/дм ³					
ИВА	0,81	0,13	0,01	0,06	0,0036
Аттестованная МИ	1,24	0,05	0,005	0,03	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Неаттестованная МИ	1,03	0,14	0,01	0,07	0,0032
РФА	1,10	-	-	-	-

Список литературы

1. РМГ 76 – 2014. Внутренний контроль качества результатов КХА. М.: Стандартинформ, 2014. 111с.
2. Р 50.2.011–2005 ГСИ. Проверка квалификации испытательных лабораторий, осуществляющих испытания веществ, материалов и объектов окружающей среды, посредством межлабораторных сличений. Екатеринбург.: Издательство УрГУ, 2005. 50 с.
3. ГОСТ 8.315. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. М.: Стандартинформ, 2010

МОДИФИКАЦИЯ АНТИДОТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ТИПА АЛЬБИТ, С ЦЕЛЬЮ ОПТИМИЗАЦИИ ИХ СОСТАВА

А.А. Варламова, В.М. Никольский

ТвГУ, Тверь

varlamova-1995@mail.ru

Для снижения фитотоксического действия гербицидов на сельскохозяйственные культуры большое распространение получило применение препаратов антидотов (антистрессантов). В [1], показана антистрессовая активность биопрепарата альбит на ряде основных культур.

В состав препарата входит раствор макро- и микроэлементов, хвойный экстракт, хлорофилло-каротиновая паста в присутствии гидролизата бактерий *Pseudomonas aureofaciens* ВКМ В-1973Д и гидролизата бактерий *Bacillus megaterium*, содержащий биополимер поли-β-гидроксимасляную кислоту.

Нами был усовершенствован состав этого антидота и вместо 0,4 % поли-β-гидроксимасляной кислоты включен в качестве мощного комплексообразователя L-изомер универсального и экологически безопасного комплексона N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты [2].

Оптические изомеры обладают различными свойствами по отношению к участию в биохимических процессах – в процессах метаболизма, катаболизма. Наибольшей эффективностью обладают препараты на основе L-изомеров, тогда как D- изомеры либо неэффективны, либо вовсе могут нанести вред растительному организму. Кроме эффективной транспортной функции по доставке в растения макро- и микроэлементов у таких комплексонов проявляется еще одно важнейшее свойство – способность этих соединений на свету в условиях живой природы распадаться на фрагменты, в состав которых входят аминокислоты в усвояемом виде.

В отличие от других препаратов, данный комплексон не переходит в окружающую среду и не входит в состав сельхозпродукции, а значит не портит вкус и другие положительные свойства продуктов.

Преимуществом разлагаемых под действием света комплексонатов биометаллов является возможность получить продукты здорового питания и высококачественные пищевые ингредиенты без нарушения экологического равновесия.

Список литературы

1. Гамуев В.В., Рябчинский А.В., Злотников А.К., и др. Альбит в качестве антидота при использовании с гербицидами // Защита и карантин растений, 2007 №7, С. 25-27.
2. Логинова Е. С., Никольский В. М. Биоразлагаемые комплексоны. Влияние оптической изомерии на физико-химические свойства // Химическая физика, 2017, том 36, № 8, С. 94–100.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ N-ТРИДЕКАНОИЛ-N'-МЕТАНСУЛЬФОНИЛГИДРАЗИНА И ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ИОНАМИ Cu(II) В АММИАЧНЫХ СРЕДАХ

В.С. Васильев, Ю.Б. Ельчищева

ПГНИУ, Пермь

vas_yova@list.ru

Ранее [1] показана перспективность в применении ацилсульфонилгидразинов в качестве реагентов для концентрирования из щелочных и аммиачных сред, поэтому интерес представляет изучение физико-химических свойств N-тридеcanoил-N'-метансульфонилгидразина (ТМСГ) и процессов комплексообразования реагента с ионами Cu(II).

В рамках данного исследования была определена растворимость реагента с использованием методов гравиметрии, рефрактометрии и спектрофотометрии. Применялись следующие растворители: 0,1 М щелочные растворы, гексан, этиловый спирт, толуол, хлороформ. Показано, что реагент проявляет хорошую растворимость в спирте и 0,1 моль/л щелочных растворах. Спектрофотометрическое определение констант кислотной диссоциации показало, что в растворе ТМСГ проявляет себя как слабая двухосновная кислота: $pK_{a1} = 8,22 \pm 0,20$ и $pK_{a2} = 12,91 \pm 0,12$.

При помощи сталагмометрического метода исследовалось изменение поверхностного натяжения на границе щелочной раствор ТМСГ – воздух. Наблюдалось снижение поверхностного натяжения по мере увеличения концентрации реагента, при этом практически двукратное понижение по сравнению с фоновым раствором отмечено уже при $C_{\text{ТМСГ}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Комплексообразование ТМСГ с ионами меди(II) изучалось методом осаждения в виду малой растворимости в воде образующихся осадков. На основании зависимости степени осаждения ионов Cu(II) от pH можно заключить, что исследуемый реагент с высокой степенью извлекает ионы меди(II) в довольно широком диапазоне pH – от 6,5 до 10,5.

Изучение молярных соотношений [Cu(II)]:[ТМСГ] методами насыщения, сдвига равновесия, кондуктометрического титрования позволило установить наличие в растворе соотношений [Cu(II)]:[ТМСГ] как 1:1, так и 1:2.

Препаративно выделенные комплексы Cu(II) с ТМСГ, представляющие темно-зеленые мелкокристаллические вещества, были проанализированы и идентифицированы на основе данных элементного анализа и ИК-спектров.

Список литературы

1. Чеканова Л.Г., Радусhev А.В., Воронкова О.А., Байгачева Е.В., Алехина Ю.В. Извлечение ионов цветных металлов из аммиачных растворов с N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразинами // Химическая технология. – 2011. – № 12. – С. 754–759.

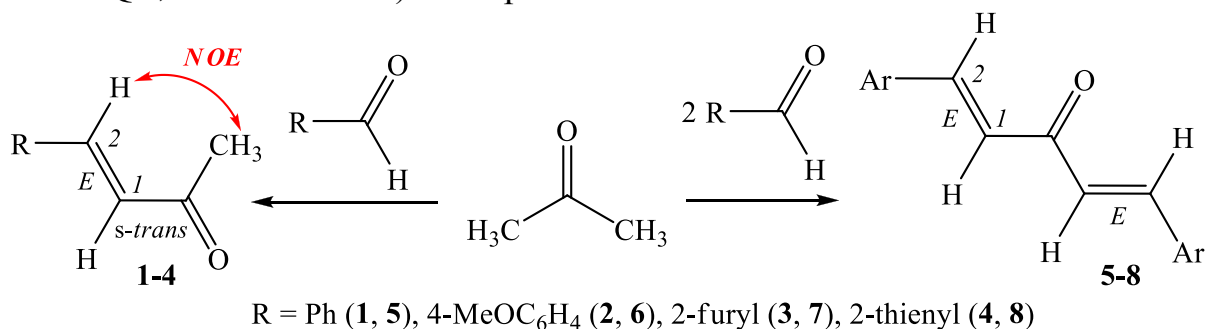
УСТАНОВЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ (ГЕТ)АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ С АЦЕТОНОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

В.С. Зеленская, С. Шалыгина, Р.И. Байчурун

РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

kohrgpu@yandex.ru

Спектроскопия ЯМР как экспресс-метод используется в аналитических целях для определения строения соединений и мониторинга протекания химических реакций. Свою несомненную эффективность в качестве аналитического инструмента этот физико-химический метод наглядно демонстрирует на примере реакций классической органической химии. Так, например, конденсация ацетона с (гет)ароматическими альдегидами в зависимости от соотношения реагентов, может приводить к образованию как моно- **1-4**, так и ди(гет)арилиденацетонов **5-8** [1-3]. В этой связи, целью настоящей работы является изучение строения синтезированных моно- и ди(гет)арилиденацетонов **1-8** методами ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ спектроскопии с привлечением гомо- ($^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ dqf-COSY, $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ NOESY) и гетероядерных ($^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HMQC, $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HMBC) экспериментов.



Анализ спектров ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ позволяет выделить аналитические сигналы, которые однозначно свидетельствуют в пользу образования моно(гет)арилиденацетонов **1-4**. Такими сигналами оказываются синглет протонов метильной группы фрагмента C(O)CH₃ в области 2.29-2.34 м.д. в спектрах ЯМР ^1H , а также сигнал атома углерода этой метильной группы в области 27.50-27.93 м.д. в спектрах ЯМР $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$.

Величины констант спин-спинового взаимодействия олефиновых протонов ($^3J_{\text{C}^1\text{H}\text{C}^2\text{H}}$ 15.5-16.3 Гц) в спектрах ЯМР ^1H всех моно- и ди(гет)арилиденацетонов **1-8** указывают на *транс*-расположении этих протонов, свидетельствуя в пользу *E*-конфигурации кратной C=C связи.

При анализе спектров ЯМР $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ обращает на себя внимание несколько более слабopольное проявление сигнала атома углерода карбонильной группы в спектрах моно(гет)арилиденацетонов (197.83-198.58 м.д.) по сравнению с ди(гет)арилиденацетонами (187.86-189.01 м.д.). В тоже время близкие значения сигналов атомов углерода винильного и (гет)ароматического фрагментов затрудняют их однозначное отнесение. Однако, анализ результатов $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HMQC экспериментов, например, для соединения **3** – а именно, наличие *кросс*-пиков между сигналами ядер

непосредственно связанных друг с другом атомов водорода и углерода позволяет выполнить однозначное отнесение сигналов атомов углерода: 112.62 (C^{4'}), 115.73 (C^{3'}), 124.37 (C^{1'}), 129.49 (C^{2'}), 145.10 (C^{5'}) (рис. 1а).

Правильность отнесения слабополюсных сигналов в спектрах ЯМР ¹H к сигналам олефиновых протонов C²H подтверждает анализ результатов ¹H-¹³C НМВС экспериментов (рис. 1б). Действительно, сигнал протона C²H образует *кросс*-пик с сигналом *орто*-атома углерода арильного заместителя (соединения **1**, **2**, **5**, **6**) или сигналом атома углерода в третьем положении пятичленного гетероцикла (соединения **3**, **4**, **7**, **8**).

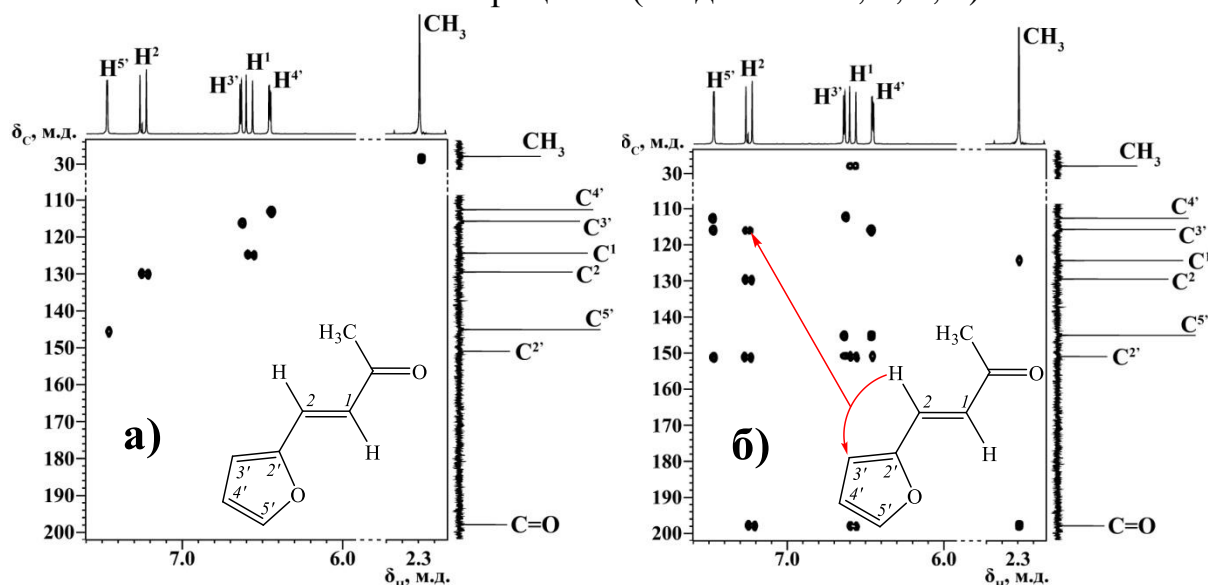


Рис. 1. Фрагменты спектров ¹H-¹³C НМQC (а) и ¹H-¹³C НМВС (б) соединения **3** в CDCl₃.

Ценную информацию о конформации фрагмента α,β-ненасыщенного кетона в структуре соединения **1** дают ¹H-¹H NOESY спектры, в которых присутствуют *кросс*-пики олефинового протона C²H и протонов метильной группы, обусловленные ядерным эффектом Оверхаузера, что однозначно свидетельствует о реализации для данного соединения *s-транс*-конформации енонового фрагмента.

Полученные систематизированные спектральные данные в виде таблиц и рисунков спектров предлагаются к использованию на практических занятиях по дисциплине «Физико-химические методы исследования», а также при составлении комплексных профессиональных задач.

Список литературы

1. Синтезы органических препаратов. Сб. 1. М.: Ин. лит., 1949, С. 76-77.
2. Теренин В.И., Ливанцов М.В., Ливанцова Л.И., Матвеева Е.Д., Ивченко П.В., Нифантьев И.Э. Практикум по органической химии / под ред. Н.С. Зефинова. М.: БИНОМ: Лаборатория знаний, 2010. С. 206-208.
3. Rule N.G., Detty M.R., Kaeding J.E., Sinicropi J.A. // J. Org. Chem. 1995. Vol. 60. N 6. P. 1665-1673.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ СУБСТАНЦИЯХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ

Д.В. Зубричева^{1,2}, А.В. Ластовка^{1,2}, В.П. Фадеева¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
dasha.zubricheva@mail.ru

Наш организм содержит множество металлов, которые могут оказывать как положительное, так и негативное воздействие на него. Поэтому необходимо контролировать такие жизненно важные соединения, применяемые человеком, как лекарственные средства, на содержание различных металлов. Фармакопея XIII [1] описывает полуколичественные методики определения таких металлов, как Ag, Cu, Pt, Pd, Bi, Sn, Ru, V, Pb, Hg, Cd, Fe, Mo, Al. Эти методики являются недостаточно точными и не удовлетворяют возрастающим требованиям к качеству лекарственных препаратов.

Данная работа посвящена определению примесей металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой в двух субстанциях, синтезированных в Новосибирском институте органической химии СО РАН: (2R,4R,4aR,7R,8aR)-4,7-диметил-2-(тиофен-2-ил) октагидро-2H-хромен-4-оле и 2-ацетил-6-(2-(2-(4-бромбензилиден) гидразинил) триазол-4-ил)-3,7,9-тригидрокси-8,9b-диметилдибензо[b,d]фуран-1(9bH)-оне. Первое вещество обладает высокой анальгетической активностью [2], а второе проявляет ингибирующее действие в отношении фермента тирозил-ДНК-фосфодиэстеразы 1 человека [3].

Проверка субстанций на содержание примесей металлов является одним из показателей чистоты вещества. Источниками и причиной появления элементных примесей в лекарственных средствах могут быть катализаторы и реагенты, которые были целенаправленно использованы в процессе синтеза фармацевтической субстанции; вспомогательные вещества, оборудование и т.д.

Так как используемый в данной работе атомно-эмиссионный спектрометр Agilent 4100 регистрирует интенсивность излучения растворов, а исследуемые соединения являются твердыми, нерастворимыми в воде, то для измерения содержания металлов требовалась предварительная пробоподготовка.

Для отработки методик пробоподготовки и определения металлов первоначально исследовали содержание металлов (Cu, Zn, Mo, Fe, Co, Mn, Ca, Mg, Al) в витаминно-минеральных комплексах «Компливит», «Дуовит», «Компливит Актив», в которых содержание перечисленных металлов находилось на уровне основных компонентов.

Для пробоподготовки использовали различные разлагающие смеси (8 мл HNO_3 + 2 мл H_2O_2 , 8 мл HNO_3 + 2 мл H_2O_2 + 1 мл HClO_4 , 8 мл HNO_3 + 2 мл H_2O_2 + 0,5 мл HF) в микроволновой системе автоклавного разложения или нагревательном блоке. В полученных после разложения растворах измеряли содержание металлов с применением градуировочных графиков, построенных по ГСО растворов металлов.

В результате наиболее эффективной для разложения оказалась смесь 8 мл HNO_3 + 2 мл H_2O_2 и полученные содержания металлов Cu, Zn, Mo, Fe, Mn, Ca, Mg, Al соответствуют паспортным данным производителей исследованных витаминных препаратов.

По разработанной методике пробоподготовки и определения металлов были проанализированы новые, представленные выше субстанции.

Навески исследуемых субстанции 100 – 500 мг, разлагающая смесь 8 мл HNO_3 + 2 мл H_2O_2 ; время разложения в микроволновой системе 30 мин при температуре 130 °С.

Показано, что содержания металлов Ag, Cd, V, Bi, Pt, Pd, Ru, Mo, Sn в этих субстанциях находятся ниже предела обнаружения. В первой субстанции найдено содержание Pb – $5,8 \cdot 10^{-4}$ %, Al – $2,6 \cdot 10^{-3}$ % и во второй субстанции $3,0 \cdot 10^{-4}$ %, $2,9 \cdot 10^{-3}$ % Pb, Al соответственно.

Список литературы

1. Государственная фармакопея РФ XIII Т.1. ОФС 1.1.001215-М.: Министерство здравоохранения РФ. 2015-1410 с.
2. Nazimova E., Pavlova A., Mikhilchenko O., et al. Discovery of highly potent analgesis activity of isopulegol-derived ((2R,4R,4aR,7R,8aR)-4,7-dimethyl-2-(thiophen-2-yl)octahydro-2H-chromen-4-ol) // Med. Chem. Res. 2016. Vol. 25. № 7. P. 1-15.
3. О.А. Лузина, А.Л. Захарченко, Д.Н. Соколов, Н.Ф. Салахутдинов, О.И. Лаврик, В.А. Хазанов. 2-ацетил-6-(2-(2-(4-бромбензилиден) гидразинил) триазол-4-ил)-3,7,9-тригидрокси-8,9b-диметилдibenzo[b,d]фуран-1(9bH)-он, проявляющий ингибирующее действие в отношении фермента тирозил-ДНК-фосфодиэстеразы 1 человека. Патент РФ 2 627 764, 11.08.2017. Бюл. № 23.

ИНГИБИТОРЫ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ В НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Е.Д. Костицына, Л.В. Трубачева, С.Ю. Лоханина

ФГБОУ ВО УдГУ, Ижевск

ked.ketrin@yandex.ru

Россия является одним из ведущих производителей нефти и газа. Со временем на нефтедобывающем оборудовании образуются отложения неорганических солей, поскольку добываемая нефть содержит пластовую воду богатую минералами. Солеотложения сокращают межремонтный период оборудования и могут приводить к преждевременному выходу скважинного оборудования из строя, что снижает эффективность разработки месторождений и дебит нефти. Причинами отложения солей являются высокая температура в прискважинной зоне и снижение содержания диоксида углерода в пластовых водах [1]. Как следствие, происходит подщелачивание пластовых вод. Для очистки коллекторов, насосов и остального оборудования от солеотложений используют специальные кислотные составы и реагенты. По сей день ведутся разработки и поиски новых неагрессивных химических реагентов для удаления неорганических солей, которые способны предотвращать их повторное осаждение путем связывания катионов в хелатные комплексы. Комплексы легко выводятся из очищаемой системы вместе с промывочным раствором. В отличие от кислот и щелочей комплексоны безопасны [2]. При этом, необходимо учитывать влияние высоких пластовых температур, способствующих повышению реакционной способности стандартных кислотных составов и снижающих эффективность действия ингибиторов, что может приводить к значительному увеличению скорости коррозии подземного оборудования.

Таким образом, актуальной задачей является разработка новых типов ингибиторов, обеспечивающих эффективное растворение неорганических отложений солей в условиях высоких температур и имеющих минимальную коррозионную активность.

В настоящее время на кафедре фундаментальной и прикладной химии УдГУ ведется разработка составов ингибиторов солеотложений, в состав которых входят азот- и фосфорсодержащие полидентатные комплексоны и органические кислоты. Также проводится подбор условий процесса ингибирования (температурный и концентрационный режимы) с использованием рабочих проб отложений, отобранных на местах нефтедобычи одной из нефтяных компаний Удмуртии.

В работе предварительно проведены исследования процессов комплексообразования ионов железа (III) в водно-солевых растворах (NaCl, концентрация 0,1 М, 0,5 М, 1,0 М) с такими комплексонами как НТА (нитрилтриуксусная кислота), НТФ (нитрилтриметилфосфоновая кислота), ОЭДФ (оксиэтилидендифосфоновая кислота) и рядом органических кислот (щавелевая, лимонная, винная кислоты). Рассчитаны константы диссоциации комплексонов, органических кислот и константы устойчивости железа (III) с

этими реагентами. Установлено, что в ряде случаев образуются смешанолигандные комплексы (Рис.1,2). Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с литературными.

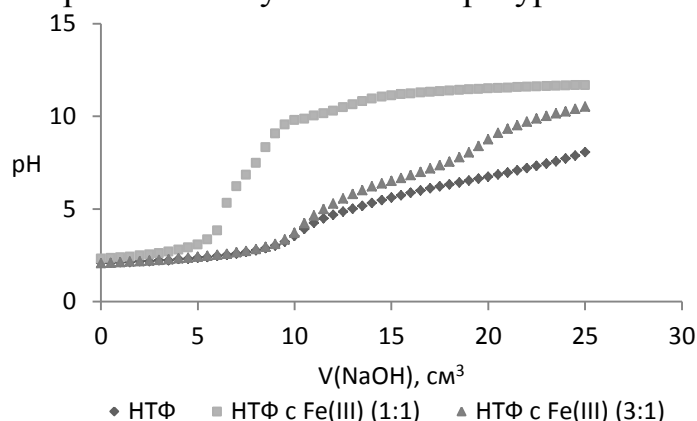


Рис. 1. График потенциометрического титрования НТФ в присутствии железа (III) в разных соотношениях

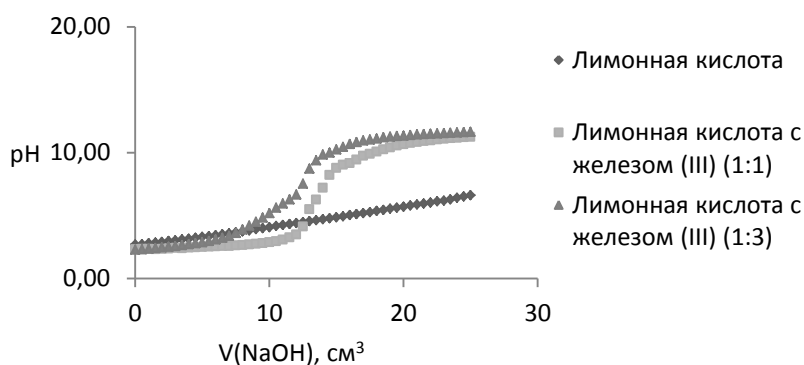


Рис. 2. График потенциометрического титрования лимонной кислоты в присутствии железа (III) в разных соотношениях

Установлено, что пробы солеотложения содержат сульфиды железа (III), карбонаты железа и кальция. Проведены исследования растворения этих проб ингибирующими составами при разных температурных режимах: (20-50)°С, а также при разных соотношениях комплексонов и органических кислот. Исследования проводили в водно-солевых растворах, которые имитировали состав пластовых вод. Полученные данные позволяют сделать выводы о положительных результатах ингибирующих составов: НТА – лимонная кислота, НТФ – винная кислота, НТФ – щавелевая кислота.

Список литературы

1. Персиянцев М.Н. // Добыча нефти в осложненных условиях. – М.: Недра-Бизнесцентр, 2000. – 653 с.
2. Кашавцев В.Е., Мищенко И.Т. // Солеобразование при добыче нефти. – М.: Орбита-М, 2004. – 432 с.

СОДЕРЖАНИЕ ЖЕЛЕЗА В ОБРАЗЦАХ ПРИРОДНОЙ И ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЫ В ГОРОДЕ ТВЕРИ

А.А. Кузнецова, А.А. Щеглова

Тверской государственный университет, Тверь

aa_kuznetsova@bk.ru

Фотометрическим методом по ГОСТ 4011-72 определено количественное содержание железа в природной и водопроводной воде в различных районах города Твери (17 образцов). В некоторых образцах превышена предельно допустимая концентрация суммарного железа в питьевой воде, составляющая 0,3 мг/л согласно СанПиН2.1.4.1074-01. Использование бытовых фильтров, содержащих активированный уголь, обеспечивают достаточную очистку питьевой воды от железа, уменьшая его концентрацию примерно в 3 раза.

Образец	Содержание железа, мг/л
река Волга	0,9845±0,0625
Центральный район	
Садовый переулок	0,8824±0,0374
ул. Желябова	0,3323±0,0645
ул. Желябова, пропущена через фильтр	0,0089±0,0069
ул. Трехсвятская	0,6148±0,2198
Микрорайон Южный	
ул. Королёва	0,3989±0,0367
ул. Королёва, пропущена через фильтр	0,1552±0,0446
ул. Хромова	0,5875±0,1026
ул. Хромова, пропущена через фильтр	0,2528±0,0345
Бульвар Гусева	0,2221±0,0491
ул. Линейная	0,2161±0,0185
Московский район	
проспект Победы	0,2297±0,0245
поселок имени Н.К. Крупской	0,2662±0,0169
Пролетарский район	
ул. Академическая	0,3719±0,0481
Заволжский район	
ул. Коноплянниковой	0,2457±0,0181
ул. Прошина	0,5303±0,2106
ул. Грибоедова	0,4460±0,0192

СОЗДАНИЕ НАТИВНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЧВ И УСТАНОВЛЕНИЕ ИХ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

А.И. Макарова¹, Л.В. Трубачева¹, С.Ю. Лоханина¹

¹ ФГБОУ ВО УдГУ, Ижевск

makarovaalex2607@gmail.com

Химико-аналитическое исследование состава почвенных образцов позволяет провести оценку их экологического состояния и безопасности. Требования к качеству почв установлены СанПиН 2.1.7.1287-03 и ГН 2.1.7.2041-06. С помощью агрохимических показателей определяют тип почв, а также их пригодность с целью использования. Важнейшими из показателей качества почв являются кислотность солевой вытяжки, гидролитическая кислотность, содержание органического вещества, макрокомпонентов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}) и микрокомпонентов (Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}), позволяющих оценить техногенную загрязненность почвенного покрова.

Для решения этой задачи используют стандартные образцы, в том числе и специально созданные образцы для контроля (ОК), обеспечивающие единство, согласованность и прослеживаемость результатов измерений [1]. Одной из значимых характеристик образцов является степень близости их по составу к исследуемым объектам [2], что особенно важно для такого объекта как почва. Поэтому, применение почвенных образцов на естественной основе (нативных образцов) – единственное решение, обеспечивающее адекватность материала ОК такому сложному анализируемому объекту.

Цель работы – установление химического состава почвенных образцов и создание на их основе специальных ОК. Для достижения поставленной цели отобраны три типа почв (суглинистая, лесная и супесчаная) на территории Малопургинского района Удмуртской Республики. Проведен эксперимент по определению основных агрохимических показателей почвенных образцов (табл. 1).

Таблица 1. Сравнительная характеристика почв по агрохимическим показателям

Показатель	Суглинистая	Лесная	Супесчаная
рН солевой вытяжки, ед. рН	$6,07 \pm 0,03^*$	$4,20 \pm 0,02^*$	$7,44 \pm 0,02^*$
Гидролит. кисл., ммоль/100 г	$2,24 \pm 0,03^*$	$6,85 \pm 0,13^*$	$0,46 \pm 0,01^*$
Органическое вещество, %	$0,96 \pm 0,19$	$1,67 \pm 0,33$	$3,32 \pm 0,50$
Cl^- , ммоль/100 г	$0,548 \pm 0,058^*$	$0,641 \pm 0,061^*$	$0,694 \pm 0,068^*$
Ca^{2+} , Mg^{2+} , ммоль/100 г	Менее 0,5		
SO_4^{2-} , ммоль/100 г	Менее 0,5		
Mn^{2+} (подвижн.), млн^{-1}	4 ± 1	32 ± 5	Менее 5,5

* - указаны аттестованные значения и их неопределенности

Содержание микрокомпонентов (Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}), а также валовое содержание Ca^{2+} определяли рентгенофлуоресцентным методом анализа

(табл. 2). Из приведенных данных видно, что содержание Pb^{2+} превышает предельно допустимые концентрации (ПДК).

Таблица 2. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа

Показатель качества	Суглинистая	Лесная	Супесчаная	ПДК, мг/кг
MnO, мг/кг в пересчете на Mn^{2+}	> 950 (~ 1288)	> 950 (~ 1717)	> 950 (~ 1042)	-
	~ 998	~ 1330	~ 807	1500
Cu^{2+} , мг/кг	< 20		67 ± 22	55
Zn^{2+} , мг/кг	50 ± 11	38 ± 9	33 ± 8	100
Pb^{2+} , мг/кг	55 ± 24	46 ± 21	61 ± 25	32
CaO, мг/кг	$1,15 \pm 0,10$	$0,926 \pm 0,084$	$3,85 \pm 0,25$	-

Выполнена работа по созданию и аттестации образцов почв, предназначенных для контроля точности измерений показателей качества: рН солевой вытяжки, гидролитическая кислотность, содержание хлорид-ионов. Оценивание неопределенности от неоднородности (u_h) и способа установления аттестованного значения (u_{char}) ОК по результатам исследований с использованием аттестованных методик измерений (МИ) проводили по вышеуказанным аттестуемым показателям качества в соответствии с Р 50.2.058-2007 [3].

При оценивании неопределенности от неоднородности использовали способ для дисперсных материалов образцов. Для оценивания неопределенности от способа установления аттестованного значения (АЗ) использовали метод, основанный на применении аттестованной методики измерений.

По результатам исследования установлено, что большей неоднородностью по содержанию хлорид-ионов обладает суглинистая почва, однако, она отличается меньшей погрешностью от способа установления АЗ. Величина расширенной неопределенности этой почвы наибольшая из-за сложной пробоподготовки для визуального определения конечной точки титрования. Наибольшими значениями неопределенностей обладают супесчаная почва (при определении гидролитической кислотности) и лесная (при определении рН солевой вытяжки), что, возможно, обусловлено их наименьшими АЗ.

Список литературы

1. Осинцева Е.В. Задачи и функции ФГУП «УНИИМ» - научного методического центра государственной службы стандартных образцов / Е.В. Осинцева. // Стандартные образцы. – 2012. - №3. – С. 15.
2. ГОСТ Р 8.753-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Основные положения. – М.: Стандартинформ, 2013. – 14 с.
3. Р 50.2.058-2007. Рекомендации по метрологии. Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов. – М.: Стандартинформ, 2008. – 28 с.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ВОЛОС КАК БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ ИНДИКАТОР ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ ГОРОДА ТОМСКА

А.В. Обухова, В.И. Отмахов

ТГУ, г. Томск

nastyuffka201095@gmail.com

На современном этапе развития загрязнение окружающей среды, а также последствия воздействий на человека являются глобальными проблемами. Биологический мониторинг широко используется для этих целей, а кровь, моча, волосы являются наиболее часто анализируемыми биологическими материалами для определения уровней многих элементов. Многочисленные исследования доказывают, что человеческие волосы являются хорошим показателем экологической обстановки, а также позволяют определить техногенные зоны загрязнения и оценить уровень нагрузки антропогенных факторов на организм человека [1]. Во время формирования волоса элементы постоянно включаются в кератиновую структуру и, следовательно, исключаются из метаболических процессов. Кроме того, отбор проб волос является неинвазивной процедурой в отличие от забора крови, что особенно важно в эпидемиологических исследованиях. Анализ волос считается относительно простым скрининг-тестом, который также используется в токсикологии, биомониторинге, криминалистике, для индивидуальной оценки химических элементов, содержащихся в организме человека.

Целью данной работы является изучение особенностей накопления элементов в волосах населения проживающего в городе Томск.

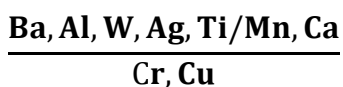
Исследование было проведено на 55 образцах (23 мужчины и 32 женщин), (в возрасте 19–30 лет). Все участники исследования заполнили подробную анкету (содержащую вопросы) об их образе жизни, диетических привычках, лекарствах, курении и т.д. Отбор и подготовку образцов проводилось в соответствии с правилами пробоотбора и пробоподготовки [2]. Количественный анализ элементного состава волос проводился с использованием метода дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (ДАЭС с МАЭС) на 27 элементов.

Нормальность распределения экспериментальных результатов оценивалась с помощью тестов Шапиро – Уилка. Распределение данных было найдено ненормальным для всех результатов. Вследствие ненормального распределения применялись непараметрические методы. Вычислены основные статистические параметры, такие как средняя концентрация элемента, а также соответствующие стандартные отклонения, медиана, интерквартильных размах между 25-м и 75-м перцентилем для распределения микроэлементов в волосах студентов.

В целом, интерквартильный размах содержания Cu (3,7– 9,7 мкг/г), Cr (0,13 – 0,023 мкг/г) в волосах в нашей работе оказался несколько ниже по сравнению с литературными данными [3]. Значения результатов содержания

таких элементов как As, Fe, Li, Sn, V, Cd, Co и др. сопоставимы с литературными значениями содержания в волосах. При сопоставлении с литературными данными выявлено превышение значений содержания следующих элементов Ca (5100 – 530 мкг/г), Al (80 – 8,5 мкг/г), Mn (47 – 2,2 мкг/г), Ag (14 – 0,2 мкг/г), Ba (7,6 – 1,2 мкг/г), W (0,48 – 0,2 мкг/г), Ti (12 – 1,3 мкг/г).

Элементный статус студентов города Томска может быть представлен в следующем виде:



Данные превышения и понижения уровня содержания некоторых элементов по сравнению с литературными значениями могут зависеть от экологических, климатогеографических факторов, локальных особенностей питания и потребляемой воды студентами города Томска.

Требуется анализа ситуация с возможным влиянием избыточного поступления алюминия в организм на частоту болезни Альцгеймера, а дефицита хрома – на рост заболеваемости сахарным диабетом II типа в данном регионе. Избыток бария наблюдался у 80% пациентов, который поступает в больших количествах при употреблении консервированной и лиофилизированной пищи, а также с питьевой водой. Избыточное содержание кальция в волосах может быть связано с усиленным выведением данного элемента из организма, а также свидетельствовать о риске развития дефицита. Повышенное содержание марганца в водах (от 0,02 до 13 мг/л) и почвах города Томска может быть возможным объяснением избытка среди добровольцев.

Таким образом, обменный статус, который отражается на элементном составе волос, является хорошим индикатором воздействия хронического стресса на организм. Изучение влияния различных факторов на содержание элементов в волосах может позволить оценить референтные значения для города Томска или провести исследования биомониторинга окружающей среды в более широком масштабе. Это, в свою очередь, может быть полезно при определении источников воздействия различных элементов и токсических веществ.

Список литературы

1. Нотова С.В., Киреева Г. Н., Жуковская Е. В., Грабеклис А. Р., Кияева Е. В., Скальный А. В., Дерягина Л. Е. Влияние антропогенных и геохимических факторов среды обитания на элементный статус детей Челябинской области / С.В. Нотова [и др.] // Экология человека. 2017. № 11. С. 23–28.
2. МУ ФР.1.31.2013.13831 Методика (метод) измерений массовой концентрации элементов в пробах волос методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра. Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений №08-47/380.01.00143-2013.2016
3. Скальный А. В. Биоэлементы в медицине / А. В. Скальный, И. А. Рудаков. – М. : Издательский дом «Оникс 21 век» : Мир, 2004. – 272с.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОНОВ ФОСФОНОВОГО РЯДА НА СОЛЕОБРАЗОВАНИЕ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ

И.И. Раянова, С.П. Чернова

УдГУ, Ижевск

irinarajanova@yandex.ru

При разработке нефтяных месторождений, по тем или иным причинам, возникает достаточно много проблем, которые снижают продуктивность процесса добычи нефти. С целью поддержания пластового давления пользуются часто применяемой операцией – закачкой пластовой воды в скважины. Но это операция влечет за собой одну из серьезных проблем нефтедобычи – отложение солей на нефтяном оборудовании во всей технологической цепи, от нефтяной скважины до установки подготовки нефти. Это приводит к потере эксплуатационного времени скважин вследствие остановок на ремонтные работы, одновременно понижается дебит скважин в результате накопления отложений в эксплуатационных колоннах, что приводит к падению технических и экономических показателей предприятия. В зависимости от месторождения состав твердых отложений разнообразен, но, в основном, это карбонаты кальция, магния; сульфаты кальция, бария; а также оксиды и сульфиды железа. Эффективным способом предотвращения солеотложения в нефтепромысловом оборудовании является химический метод с использованием ингибиторов отложения солей.

Целью работы является исследование влияния комплексонов фосфонового ряда на образование карбоната кальция. В качестве комплексонов выбраны соединения фосфонового ряда: диэтилентриаминпентаметилфосфоновая кислота (ДТПФ), оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ).

Исследование процесса влияния выбранных комплексонов на образование карбоната кальция основывалось на определении содержания кальция в пробах в зависимости от времени при различных концентрациях комплексонов и постоянных значениях температуры и pH.

Предварительно была выбрана температура 40⁰С, как наиболее оптимальная. Построены графики зависимости степени осаждения карбоната кальция от времени при концентрациях ОЭДФ ($6 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ М) постоянной температуре 40⁰С.

Концентрация кальция определялась титриметрическим методом, который основан на его способности образовывать с трилоном Б малодиссоциированное, устойчивое в щелочной среде соединение. Конечная точка титрования определялась по изменению окраски индикатора (эриохром черный Т) с винно-красной на сине-голубую.

Для объяснения действия комплексонов на осаждение карбоната кальция исследовано комплексообразование в системах Са-ОЭДФ, Са-ДТПФ.

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ НА УСТАНОВКЕ ВИБРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

А.С. Сокрутенко, А.Е. Калиновский

КВТККУ, Казань

anatoliy48@inbox.ru

Проблема уничтожения токсичных веществ до сих пор остается актуальной. Установка, использованная нами для уничтожения токсичных веществ, вполне справляется с поставленной задачей.

Принцип работы установки основан на эффекте Рийке, изучившего свойство пламени, вошедшего в резонанс с резонаторным контуром. В установке роль резонаторного контура выполняет резонаторная труба, в которой на расстоянии одной четверти всей длины установки от основания расположен колосник. Такое его расположение позволяет получить наиболее благоприятные условия для задания импульса горению. Для создания устойчивого режима пульсирующего (вибрационного) горения шахта остается открытой с обеих сторон, что обеспечивает создание конвективного потока, являющегося необходимым фактором поддержания стабильного режима горения с температурой пламени 1100 – 1300°С.

Кроме того, резонансная труба включает устройство для регулирования амплитуды пульсаций давления, принцип действия которого заключается в управлении акустическими потерями в колебательном контуре. В шахте под нижним срезом резонаторной трубы устанавливается газовая горелка и колосник с кусками железной руды (железная руда играет роль нагревательного элемента). Нагревательный узел (газовая горелка и колосник) имеет возможность изменения положения вдоль продольной оси шахты. На основании короба крепится электротигель с токсичными веществами.

Кристаллический хлорацетофенон, который является токсичным веществом, помещался в электротигель, где происходил его нагрев до температуры кипения. Пары хлорацетофенона вовлекались в зону вибрационного горения, где они сгорали. Наличие паров хлорацетофенона определялось в зоне испарения из тигля (ниже зоны вибрационного горения), а также на верхнем срезе трубы отвода газов сгорания. Отбор проб на наличие паров хлорацетофенона в воздухе проводился сорбционным методом в поглотительном приборе. Концы выводящих трубок склянок подсоединяли к всасывающему патрубку насоса и прокачивали воздух в течение 5 минут, не допуская при этом переброса растворителя из склянки. Полученные растворы из нижней и верхней поглотительных склянок переливали в чистые пробирки, клеили этикетки с обозначением проб. Затем добавляли реактивы (1% спиртовый раствор м-динитробензола и 30% водный раствор гидроксида калия). Окрашивание раствора спустя 5-10 минут в розовый цвет указывало на присутствие в пробе хлорацетофенона. Чувствительность реакции 0,002^{мг}/_{мл}. Результаты анализа показали, что раствор, взятый из зоны испарения (нижняя склянка), показывал наличие паров хлорацетофенона в пробе до тех пор, пока весь он не испарился из тигля. Раствор, взятый из верхней склянки (верхний срез трубы отвода газов), оставался бесцветным в ходе всего эксперимента, что свидетельствовало об отсутствии паров хлорацетофенона в газах, выбрасываемых в атмосферу. Наличие в отходящих газах *СО*, *NO*, *СН*, *СО₂* определялось газоанализатором «ИНФРАКАР-5М2Т.02». Содержание указанных веществ не превышало современных санитарных норм для отходящих газов.

РАЗРАБОТКА Ni-Ce-O-МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

А.С. Шляхтина¹, Е.В. Матус^{1,2}, О.Б. Сухова^{1,2}, М.А. Керженцев^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск,

²Институт катализа им. Г.К. Борескова, г. Новосибирск.

alexandra_issakova@mail.ru

В последнее время все чаще стали задумываться об экологической ситуации в мире и возможных путях решения экологических проблем. Среди прочих выделяют вопросы использования невозобновляемых источников энергии и их влияния на окружающую среду. В этой связи актуальным становится поиск источников энергии, с помощью которых можно будет достичь минимального загрязнения среды. Одним из таких источников считается водород, поскольку продуктом его сгорания является вода. Тем не менее, в настоящее время получение водорода, как правило, производится из невозобновляемого углеводородного сырья. Альтернативой предлагается получение водорода из возобновляемых природных ресурсов – путем риформинга биогаза и биоэтанола.

Катализаторы, используемые для риформинга биогаза и биоэтанола, часто содержат Ni в качестве активного компонента – из-за его высокой активности и низкой цены, однако они относительно быстро дезактивируются [1-3]. Добавление CeO₂ в состав материала обеспечивает активацию O₂ и H₂O во время реакций риформинга, а также окисление углеродистых отложений, предотвращая тем самым дезактивацию Ni-катализаторов [2].

Целью данной работы являлась разработка высокоактивных Ni-Ce-O-катализаторов, устойчивых к зауглероживанию и обеспечивающих высокий выход водорода в реакциях автотермического риформинга этанола и пароуглекислой конверсии метана.

Было синтезировано две серии Ni/CeO₂-катализаторов с содержанием Ni 0-15 масс.%. Первую серию (Р) получали методом сложноэфирных полимерных предшественников, вторую (I) – методом пропитки по влагеомкости. Термообработку катализаторов осуществляли при температуре 300-900°C. Полученные катализаторы исследованы комплексом физико-химических методов (термогравиметрический и рентгенофазовый анализы, БЭТ-метод, термопрограммируемое восстановление водородом, просвечивающая электронная микроскопия) и протестированы в реакциях автотермического риформинга этанола и пароуглекислой конверсии метана.

Исследование образцов показало [1], что оптимальными физико-химическими свойствами обладают катализаторы, полученные методом сложноэфирных полимерных предшественников и прокаленные при температуре 500°C. В этом случае достигается более высокая дисперсность активного компонента и его устойчивость к спеканию.

В таблице 1 приведены результаты тестирования 10Ni/CeO₂-катализаторов (I) в реакциях автотермического риформинга этанола и

пароуглекислой конверсии метана (табл. 1). Полученные значения выхода водорода близки к равновесным, что указывает на высокую эффективность полученных материалов в каталитических процессах.

Таблица 1 – Активность * Ni/CeO₂-катализаторов.

Образец	T, °C	X, %	Y _{H₂} , %
Автотермический риформинг этанола			
10Ni/CeO ₂ (I)	300	99	20
	400	100	25
	500	100	40
	600	100	54
в условиях термодинамического равновесия	600	100	55
Пароуглекислый риформинг метана			
10Ni/CeO ₂ (I)	600	29	28
	700	49	51
	800	80	77
	900	91	88
в условиях термодинамического равновесия	900	100	95

* Конверсия (X) этанола или метана, выход водорода (Y_{H₂}).

Установлено, что количество углеродистых отложений, образующихся на поверхности катализаторов в ходе каталитических реакций, зависит от состава и условий приготовления катализаторов. В частности, для образцов, протестированных в реакции автотермического риформинга этанола: ~30% отложений в I-серии против ~5 % P-серии.

Таким образом, установлено, что оптимальным способом приготовления Ni-Ce-O-катализаторов, обеспечивающим получение высокоактивных и устойчивых к зауглероживанию катализаторов, является метод сложноэфирных полимерных предшественников. Разработаны Ni/CeO₂-катализаторы, которые могут эффективно использоваться для получения водорода из возобновляемого сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 18-53-45012 ИНД_a)

Список литературы

1. Effect of preparation method on physicochemical and functional properties of Ni/CeO₂-catalysts / A.S. Issakova (Shlyakhtina), E.V. Matus, O.B. Sukhova, I.Z. Ismagilov, S.A. Yashnik, V.A. Ushakov, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov. – Catalysis: from Science to Industry. – 2018. – V. 143. – P. 41.
2. Hydrogen production through hydrocarbon fuel reforming processes over Ni-based catalysts / Z.R. Ismagilov, E.V. Matus, I.Z. Ismagilov, O.B. Sukhova, S.A. Yashnik, V.A. Ushakov, M.A. Kerzhentsev // Catalysis Today. – 2019.- V. 323.-P. 166-182.
3. Oxidation State of Ce in CeO₂- Promoted Rh/Al₂O₃ Catalysts during Methane Steam Reforming: H₂O Activation and Alumina Stabilization / R.B. Duarte, O.V. Safonova, F. Krumeich, M. Makosch, and J.A. van Bokhoven // American Chemical Society – Catalysis. – 2013. – V. 3. – P. 1956-1964.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕРИОДАТА В КАЧЕСТВЕ ОКИСЛИТЕЛЯ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ИОНОВ МАРГАНЦА (II) В ПОЧВАХ

К.С. Черных, С.Ю. Лоханина, Л.В. Трубачева

УдГУ, Ижевск

KseNia16091998@yandex.ru

Марганец является одним из важнейших компонентов почвы, влияющих на процессы, происходящие в ней: принимает активное участие в фотосинтезе, дыхании, усвоении молекулярного и нитратного азота, образовании хлорофилла. Марганец усиливает избирательное поглощение ионов из питательных растворов и повышает устойчивость растений к неблагоприятным факторам внешней среды [1]. Содержание ионов марганца зависит от типов почвы и ее свойств, от происходящих в ней окислительно-восстановительных процессов. В почвах с меньшим рН уменьшается концентрация марганца. Формы нахождения Mn в почвах и отложениях определяются процессами его трансформации. Основными процессами считаются адсорбция, окисление/восстановление, лигандное связывание, минеральное выпадение/растворение и поглощение биологическими организмами [1].

В агрохимических лабораториях данный элемент в почвах определяют в нескольких формах: подвижной, обменной и валовой. Содержание обменного марганца зависит от кислотности почвы. В кислых почвах марганец присутствует в виде легкоподвижного двухвалентного иона, в нейтральных и щелочных - преимущественно в виде трехвалентного иона, мало подвижного и плохо усваиваемого растениями [1].

Валовое содержание марганца в почвах определяют, как правило, неразрушающими методами исследования (например, рентгенофлуоресцентная спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия). Концентрацию других форм марганца устанавливают после их извлечения различными экстрагирующими растворами.

В ходе проведения ряда последовательных стадий экстракции выделяют обменную и адсорбированную фракции. Обменная фракция представлена катионами Mn, которые связаны электростатическими силами с твердой фазой отложений (глинами, органическим веществом, оксидами и гидроксидами Al, Fe, Mn). В адсорбированной фракции Mn удерживается на поверхности аморфных пленок оксидов Fe, Al, Mn, кремнезема, алюмосиликатов и слабо окристаллизованных пленок оксидов, карбонатов, фосфатов [1]. Подвижный марганец является доступной формой и представлен в почвах суммой обменного и водорастворимого марганца (солей неорганических кислот, содержащихся в почвенном растворе: нитратов, сульфатов, хлоридов). Установление содержания подвижного и обменного марганца проводят в соответствии с аттестованными методиками измерений [2, 3], которые в качестве реагента для фотометрического

определения предусматривают применение формальдоксима, который взаимодействует с Mn^{2+} в щелочной среде, образуя красно-коричневый комплекс с интенсивной полосой поглощения $\lambda_{max} = 455$ нм и $\epsilon_{max} = 1,12 \cdot 10^4$. Предполагают, что реакция протекает в 2 стадии: образование бесцветного комплекса Mn^{2+} ; окисление O_2 воздуха до красно-коричневого комплекса Mn(IV) – $[Mn(CH_2NO)_6]^{2-}$. По еще одной точке зрения, в процессе взаимодействия марганца с формальдоксимом ион металла окисляется до Mn(III), а состав образующегося комплекса соответствует формуле $Mn(CH_2NO)_3$. Применение формальдоксима в качестве реагента для фотометрического определения ионов Mn (II) проводится в присутствии растворов аммиака с высокими концентрациями (20 см^3 0,6 % раствора [4], экстрагирующий раствор – $\omega(NH_3) = 1,875$ %).

Для анализа вод различных типов аттестованные методики предусматривают фотометрирование растворов MnO_4^- -ионов. В перманганат-ионы переводят Mn (II) в кислой среде с помощью сильных окислителей (KIO_4 , PbO_2 , $NaBiO_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$). Это определение менее токсично. Поэтому целью работы является исследование возможности применения IO_4^- -иона в качестве окислителя для фотометрического определения различных форм ионов Mn(II) в почвах. В ходе выполнения работы получены зависимости $A=f(C)$: аналогично аттестованным методикам [2, 3] выбран диапазон $C(Mn^{2+})$, приготовлены стандартные растворы определяемых ионов и экстрагирующие растворы (для подвижной формы – ацетатно-аммонийный буферный раствор с $pH = 4,8$ ед. pH , обменной – раствор KCl ($C = 1$ М, pH 5,6-6,0)). Установлены условия проведения аналитических процедур – от пробоподготовки до получения аналитического сигнала (в том числе время развития окраски). Разработаны алгоритмы фотометрических определений подвижного и обменного марганца в почвах с предварительным окислением периодатом калия в кислой среде. Выполнено исследование на содержание подвижного и обменного марганца образца песчаной почвы. Полученные результаты воспроизводимы со значениями, установленными по аттестованным методикам измерений [2, 3].

Список литературы

1. Мартынова, М.В. Формы нахождения марганца, их содержание и трансформация в пресноводных отложениях (аналитический обзор)/М.В. Мартынова// Экологическая химия. 2012. 21(1). С. 38 – 52.
2. ГОСТ Р 50685 Почвы. Определение подвижных соединений марганца по методу Крупского и Александровой в модификации ЦИНАО. - М.: Изд-во стандартов, 1994. 10 с.
3. ГОСТ 26486 Почвы. Определение обменного марганца методами ЦИНАО. - М.: Изд-во стандартов, 1985. 7 с.

СЕКЦИЯ 4

ХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ И УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА ШКОЛЬНИКОВ

ПОДГОТОВКА СОВРЕМЕННОГО УЧИТЕЛЯ ХИМИИ К СОЗДАНИЮ ПОЛИМОДАЛЬНОЙ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ СРЕДЫ

Е.Ю. Аболмусова, С.С. Космодемьянская

К(П)ФУ, Казань

abolmusovaelena@gmail.com

Для современного учителя химии важно соответствовать тем требованиям, которые к нему предъявляет общество наших дней. Многие из этих требований нашли своё отражение в Федеральном государственном образовательном стандарте. Учитель химии должен уметь работать с широкой аудиторией учащихся, учитывая особенности каждого из своих подопечных. Важнейшую роль в процессе обучения играют особенности психологии восприятия учащегося, учёт которых реализуем через создание полимодальной образовательной среды.

Анализ данного вопроса в педагогике и методике обучения и воспитания происходит не впервые. Проблемы воздействия на различные стороны восприятия в образовательном процессе рассматриваются в трудах Б. Г. Ананьева, В. А. Бабаранщикова, С. Л. Рубинштейна, Р. С. Немова.

Полимодальность восприятия – это способность воспринимать окружающий мир несколькими сенсорными системами одновременно. Создание полимодальной образовательной среды есть комплексный подход к процессу обучения, построение образовательного процесса, учитывающего воздействие на различные перцептивные модальности с целью их развития и расширения мыслительной активности учащегося. Если ведущие перцептивные модальности учителя и учащегося не совпадают, то есть риск возникновения недопонимания между ними в процессе обучения, ведь диалог, построенный на языке разных модальностей восприятия, может доставить дискомфорт собеседникам [1], а потому учителю химии необходимо подготовиться к работе с детьми с особенностями восприятия, отличными от его собственных. В первую очередь такая самоподготовка включает диагностику собственного типа восприятия, выявление наиболее слаборазвитых модальностей и работа по их развитию. Следующий этап включает в себя подбор и внедрение в методику средств обучения, способствующих созданию полимодального образовательного пространства. Такой взгляд на процесс обучения предполагает также использование в образовательном процессе принципов деятельностного подхода, активных и интерактивных форм обучения, что способствует достижению метапредметных результатов обучения [2].

Такого способа мы придерживались при подготовке студентов Химического института им. А.М. Бутлерова КФУ, будущих учителей химии, к педагогической практике. Проведённое нами по различным методикам исследование доминирующего канала восприятия студентов и последующая оценка его результатов позволили выявить индивидуальные особенности, которые необходимо учитывать студентам для грамотной работы с аудиторией. Осведомленность о результатах исследования позволила

студентам построить индивидуальную стратегию саморазвития, внести необходимые корректировки в собственную деятельность и сформировать для себя модель поведения, реализуемую при работе с учащимися в ходе практики. Педагогическое наблюдение за учащимися на территории двух регионов России (Самарская область и Республика Татарстан) на различных этапах изучения химии, а также проведение тестирования на выявление особенностей восприятия по методике VARK подкрепило мнение о том, что педагогу необходимо владеть приёмами подачи информации с опорой на различные сенсорные системы. Нами были разработаны конкретные задания, предназначенные для работы с учащимися с разными доминирующими каналами восприятия, а также направленные на развитие отстающих модальностей. В рамках прохождения педагогической практики в 10А классе МАОУ «Лицей №121 имени Героя Советского Союза С. А. Ахтямова» Советского района г. Казани разработано и проведено внеклассное мероприятие, позволяющее раскрыть и использовать особенности работы сенсорных систем учащихся, «Обещаю быть лучше», посвященное полимерным материалам и раздельному сбору отходов. Результаты были оценены при помощи специально разработанного для этой цели интерактивного задания «Сортировка ТБО», состоящего из 20 элементов и разработанное при помощи ресурса Learningapps.org. Оценка результатов показала различие в осведомленности по проблеме, поднятой в ходе мероприятия, в контрольной и экспериментальной группах.

По нашему мнению, формирование полимодальности восприятия в процессе обучения химии позволяет создать объективное отображение мира в сознании учащихся, добиться целостного восприятия веществ, из которых состоят объекты, играет важную роль в формировании единой естественнонаучной картины мира [3], а также способствует накоплению сенсорного опыта, разностороннему развитию личности учащегося и помогает формированию практических навыков.

Список литературы

1. VARK. A guide to learning preferences // [Электронный ресурс] URL: <http://vark-learn.com/> (дата обращения: 20.12.2018)
2. Аболмусова Е.Ю. Подготовка будущего учителя химии к созданию полимодальной образовательной среды на уроках // Е.Ю. Аболмусова, С.С. Космодемьянская// Педагогическое образование в условиях трансформационных процессов: новые требования к содержанию и результатам = Teacher education in the context of transformation processes: new content and results requirements : материалы VIII Международной научно-практической конференции, г. Минск: БГПУ, 21 ноября 2018 г. / Белорус. гос. пед. ун-т им. М. Танка; под науч. ред. А. В. Позняк. – Минск, 2019. – 172 с.
3. Рустямова Р.С. Педагогические условия достижения метапредметных результатов обучения химии // Химия и химическое образование XXI века: сборник материалов III Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвящённой 140-летию со дня рождения химика-органика Ю.С. Залькинда / Отв. ред.: В.В. Васильев, Э.Г. Злотников, Е.И. Исаева, С.В. Макаренко. – СПб.: Астерион, 2015. – 128 с.

ХИМИЯ КРАСОК: БЕРЛИНСКАЯ ЛАЗУРЬ И ТУРНБУЛЕВА СИНЬ

М.М. Галицына, Д.А. Полтапова, И.В. Селиверстова

ГБОУ лицей № 214, Санкт-Петербург

Seliverstova.i@inbox.ru

Значение красок в нашей жизни сложно переоценить. Достаточно сказать, что без них жизнь была бы иной, унылой и безрадостной. Издревле человечество пытается подражать природе, создавая новые, неповторимые оттенки красок. В настоящее время, по некоторым данным, наиболее широко применяется свыше 150 синтетических красителей [1].

Немало производств в Санкт-Петербурге используют красители в своих технологических процессах. Одним из таковых является Императорский фарфоровый завод, основанный в 1744 году Корфом Н.А., чья продукция знаменита на весь мир. Выпускаемые им фарфоровые изделия декорируются на производстве надглазурной и подглазурной росписью ручным, механизированным и комбинированным способом нанесения рисунка на фарфоровую поверхность. Подглазурные краски имеют ограниченную палитру и наиболее популярной среди них является темно-синий кобальт. Надглазурные краски, обжигаемые при более низких температурах 720-860°C, имеют обширную цветовую палитру [2].

Синий кобальт, он же лазурь Тенара, королевская синяя, кобальтовый ультрамарин, ультрамарин Гана, лазурь Венцеля, лейдсровская, сапфировая, лейденская синяя [1], достаточно сложен, на наш взгляд, в приготовлении. В этой связи, в качестве объекта исследования нами выбраны такие красители как берлинская лазурь и турнбулева синь из-за сходства их цвета с темно-синим кобальтом, а также более простым способом получения.

В рамках внеурочной работы по химии в 7 классе нами изучена история происхождения красок, а также их классификации [3]. Кроме того, нами осуществлено получение в лабораторных условиях красителей на основе взаимодействия сульфата меди (II), хлорида железа (II) и хлорида железа (III) с красной и жёлтой кровяной солью, а также изготовление рисунков с использованием синтезированных красителей.

Список литературы

1. Синий кобальт [Электронный ресурс]. – URL: https://studref.com/478646/kulturologiya/siniy_kobalt.
2. Производство [Электронный ресурс]. – URL: http://www.ipm.ru/o_zavode/proizvodstvo/.
3. Иогансон, Б.В., Клиндухов, Н.Н. и др. Школа изобразительного искусства. Учебное пособие. Выпуск 1.- М.: Изобразительное искусство, 1986. – 160 с.

СНЕГ, КАК ИНДИКАТОР ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Ю.В. Гончарук, А.И. Нечаев

ГБОУ СОШ 147, Санкт-Петербург

yuliya.goncharuk@yandex.ru

Загрязнение атмосферы – экологическая проблема, не понаслышке знакомая жителям абсолютно всех уголков земли. Особенно остро её ощущают представители городов, в которых функционируют предприятия чёрной и цветной металлургии, энергетики, химической, нефтехимической, строительной и целлюлозно-бумажной промышленности. В некоторых городах атмосферу также сильно отравляют автотранспорт и котельные. Всё это примеры антропогенного загрязнения воздуха.

Атмосферное загрязнение воздуха отрицательно сказывается на здоровье человека, способствуя развитию сердечных и лёгочных заболеваний (в частности, бронхита).

Снег является хорошим индикатором загрязнения, ведь благодаря своим свойствам абсорбирует множество веществ, находящихся в атмосфере.

Исходя из этого, было принято решение собрать образцы снега с разных участков микрорайона для изучения состояния окружающей среды в нем.

Мы собрали два образца и провели их анализ. Первый – по периметру школы №147 Красногвардейского района. Второй – у дороги на Индустриальном проспекте, на участке от улицы Передовиков до проспекта Косыгина.

Анализ физических свойств

Взяв два образца, мы проанализировали их физические свойства, по стандартной методике [1]. Полученные результаты можно увидеть в таблице 1.

Таблица 1

Параметр	Образец №1	Образец №2
Цвет	бесцветный	коричневый
Прозрачность	прозрачный	непрозрачный
Запах	слабый земляной запах	отчетливый запах бензина
Наличие сухого остатка	сухого остатка мало	сухого остатка много
pH	нейтральная	нейтральная
Количество нерастворенных в воде веществ (г/л)	0,01	2,1

Анализ содержания ионов

Поскольку основным источником загрязнения являются выхлопные газы автомобилей, в которых есть содержание соединений с тяжёлыми металлами, мы решили провести анализ на их наличие. Для определения использовались качественные реакции на ионы. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Ион	Реагент	Наблюдаемый эффект
Pb^{2+}	KI K_2CrO_4	PbI_2 , осадок желтого цвета $PbCrO_4$, осадок желтого цвета
Fe^{2+}	$K_3[Fe(CN)_6]$	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, осадок синего цвета
Fe^{3+}	$K_4[Fe(CN)_6]$.	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, осадок синего цвета
Cl^-	$AgNO_3$	$AgCl$, осадок белого цвета

Вывод

Возле дороги обнаружено большое количество тяжёлых металлов. У школы они также присутствуют, так как школа расположена вблизи от дороги.

Список литературы

1. Артемов А.В. // Экология человека. 2003. № 4. С. 35.
2. Боголюбов А.С. Простейшие методы статистической обработки результатов экологических исследований. М.: Экосистема, 2001. 17 с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ПО ХИМИИ И ИХ РОЛЬ В ПОДГОТОВКЕ К ЕГЭ

Ю.В. Дмитриева, Э.Г. Злотников

РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

yuleek1997@gmail.com

Химический эксперимент придает особую специфику предмету химии. В школьном курсе химии эксперимент является своеобразным объектом изучения, методом исследования, источником и средством нового знания. Наиболее распространенными и доступными исследованиями являются практические работы по качественному анализу веществ. Особым видом таких практических работ по химии является решение экспериментальных задач. В литературе нет однозначного определения понятия «экспериментальная задача по химии». Наиболее современным мы считаем определение В.Я. Вивюрского: «Экспериментальная задача – вид самостоятельной работы, в которой содержится лишь задание, а выбор пути решения и проведения эксперимента учащиеся определяют самостоятельно» [1]. Целью экспериментальной задачи являются систематические упражнения, связанные с применением знаний на практике, а также выработка экспериментальных умений и навыков, необходимых при различных исследованиях.

В последнее время в рамках единого государственного экзамена по химии делается акцент на задания, выполнение которых требуют от учащихся знание и владение ученическим химическим экспериментом. Эти вопросы активно обсуждаются на страницах журнала «Химия в школе». Одним из вариантов в подготовке к выполнению заданий такого типа, на наш взгляд, являются экспериментальные задачи по химии. Пока выполнение заданий ЕГЭ, связанных с химическим экспериментом ограничивается лишь мысленным экспериментом.

В качестве подготовки к решению заданий ЕГЭ, связанных с химическим экспериментом, мы предлагаем использовать экспериментальные задачи практического тура Санкт-Петербургской районной олимпиады по химии для учащихся 9х классов [2]. Такие задания можно давать ученикам и в ходе подготовки, и для проверки знаний. Вся работа сопровождается презентацией. Слайды отображаются по 10-30 секунд, общее количество слайдов – 9 штук. Данная работа рассчитана на 1 урок, при этом школьникам необходимо зафиксировать в тетрадях для практических работ следующее: уравнения реакций, признаки данных реакций, а также содержание стаканчиков, которое они определили. Варианты составлены для проверки знаний по теме «Качественные реакции на катионы и анионы».

Список литературы

1. В.Я. Вивюрский И.Д. «1 сентября», «Химия» №31, 2003г.
2. Санкт-Петербургская олимпиада по химии. Режим доступа: <http://chemspb.3dn.ru>

ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ УЧЕБНЫЕ ТЕКСТЫ – ИННОВАЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ В ПРЕПОДАВАНИИ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Е.В. Ерохина, И.В. Кузнецова, С.С. Хмелев

СГУ им.Н.Г.Чернышевского, Саратов

everohina1404@yandex.ru

Сегодня с уверенностью можно утверждать, что наименее разработанным направлением в отечественной и мировой практике является поиск новых методологических подходов к преподаванию профессиональных дисциплин в высшей школе, в частности, общей и неорганической химии как на химических, так и нехимических направлениях бакалавриата и специалитета. На химических направлениях проблема заключается в том, что у студентов 1 курса отсутствуют базовые навыки учебной деятельности, так как акцент преподавания химии в школе сместился на формирование умений, необходимых для сдачи ЕГЭ. А обучение в вузе по-прежнему ориентировано на глубокое понимание содержания предмета, требующее и школьных знаний, и умений учиться. На нехимических направлениях преподавание химии стало больше похоже на «игру в образование», так как сокращение числа аудиторных часов до минимума не позволяет сколько-нибудь эффективно преподавать в отсутствие у студентов не только химических знаний, но даже представлений.

Наиболее актуальным с современной точки зрения является исследовательский подход к преподаванию [1]. Обучающая исследовательская деятельность позволяет организовать образовательный процесс как рациональное поведение личности в условиях неопределенности и риска, адаптирующих ее к работе в условиях преодоления системного и структурного кризиса в образовании. Данный подход развивает исследовательскую культуру, учит выходить за пределы стандартных ситуаций, нормирует необходимость более высокого уровня освоения знаний [2].

Для установления применимости исследовательского подхода к преподаванию дисциплины «Общая и неорганическая химия», нами был модернизирован диагностический инструментарий и проведен мониторинг соответствующих показателей у студентов I и III курсов направления «Педагогическое образование», реализуемое в Институте химии. Целью тестирования являлось выявление склонностей студентов к четырем типам деятельности: аналитико-оценочному, организационному, коммуникативно-поведенческому и творчески инновационному. Достоверность результатов подтверждалась трехкратным тестированием с интервалом в один месяц, и сопоставлялось с результатами тестирования склонностей к активному и пассивному обучению.

Исследовательский подход в обучении не является инновацией в сфере педагогики. Но традиционно при преподавании химических дисциплин он

рассматривается в контексте проведения лабораторного практикума. Однако исследование может быть организовано и как поиск нового теоретического знания, новых познавательных ориентиров, моделирование научного поиска [1]. В этом направлении нами создаются оригинальные учебные тексты. Необходимость их составления заключается не в нехватке учебных материалов, а в неумении учащихся эффективно использовать приемы учебной деятельности. Т.е. проблема не в том, что изучать, а как изучать, как обрабатывать предметную информацию, как формировать правильные смыслы, навыки и умения и как запоминать учебный текст. И поэтому новые учебные тексты являются не просто носителями информации, а выполняют функцию образовательной среды, формирующей навыки и предметной, и социальной коммуникации. Отличительная особенность таких текстов – «квазиречевой диалог», максимально приближенный к устной разговорной речи, самая необходимая и достаточная терминология и т.д. Они призваны как бы разговаривать со студентами на их языке, находиться в общем «языковом поле». При этом максимально сохраняются все признаки научного стиля:

- авторское «мы», приглашение к совместным действиям, как будто преподаватель проводит семинарское занятие;
- обилие вводных слов и предложений;
- наличие средств логизации, которая достигается использованием ключевых слов (также как и, а именно, значит, итак, следовательно и т.п.);
- разные виды введения понятий и определений.

Облегчению восприятия учебного материала способствуют широко используемые экспрессивные средства, делающие текст интересным, образным, «живым»:

- восклицательные знаки для усиления логического ударения и повышения экспрессивности текста;
- различного рода метафоры;
- оценочные слова и целые разделы для привлечения внимания и развития интереса (такие как «Это интересно!»);
- использование цитат [3].

Тексты составляются при активном участии студентов, которые определяют проблемные понятия, формулируют вопросы, требующие альтернативного по сравнению с учебниками объяснения, предлагают собственные варианты ответов и алгоритмы их запоминания.

Список литературы

1. Кларин М.В. Инновационные модели обучения. Исследование мирового опыта. – М.: Луч, 2016. – 640 с.
2. Мычко Д.И. // Хімія: проблеми викладання. 2011. №10. С. 3-17.
3. Кузнецова И.В., Хмелев С.С., Орлов С.Б., Евдокимова Е.Г. // Успехи современного естествознания. 2008. №9. С. 19-23.

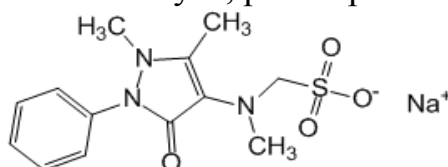
ИЗУЧЕНИЕ КАЧЕСТВА РЯДА АНАЛЬГИНСОДЕРЖАЩИХ МЕДИЦИНСКИХ ПРЕПАРАТОВ

А.В. Ильясова¹, Р.Р. Ильясова²

МБОУ школа №117 с углубленным изучением иностранных языков, Уфа

Ilyasova_R@mail.ru

Известно, что основным компонентом лекарственного препарата «Анальгин» является метамизол натрия (натриевая соль метансульфоновой кислоты), без запаха, горьковатого вкуса, растворимый в воде [1].



Содержание активного вещества в таблетке составляет обычно 500 мг и менее. В таблетке препарата, как правило, содержится до 99 % основного действующего вещества и около 1 % вспомогательных веществ, которые могут оказывать влияние на те или иные свойства лекарства (растворимость в воде, степень усвоения лекарства и т.д.). Препарат может содержать стеариновую кислоту и ее соли, картофельный крахмал, тальк, сахарозу и др. Указанные компоненты необходимы для того, чтобы метамизол натрия не разрушался под действием слюны, желудочного сока и транспортировался в неизменённом виде до места воспаления. Препарат малотоксичен и не влияет на психику. Средняя стоимость составляет около 50 - 60 рублей. Благодаря высокой эффективности, скорости действия, «анальгин» и его аналоги пользуются большой популярностью, в частности, «темпалгин» и «баралгин».

«Темпалгин» – один из импортных аналогов «анальгина», производства АО «Софарма», Болгария. Кроме метамизола натрия в количестве 0,5 г, содержит темпидон (триацетонамин-4-толуенсульфонат) 0,02 г; крахмал пшеничный, целлюлозу, магния стеарат, коллидон К25 (кросповидон), титана диоксид, масло касторовое, полиэтиленгликоль 400, дибутилфталат, глицерол, ацетон (эудражит L-12,5), тальк, краситель зеленый.

«Баралгин» – также импортный аналог «анальгина», производится в Индии, содержит метамизол натрия в количестве 500 мг, вспомогательные вещества: макрогол 4000 и магния стеарат.

Вышеуказанные препараты выпускаются в виде таблеток и в ампулах. Стоимость одной упаковки колеблется в интервале 90-250 рублей.

В последнее время против препарата «анальгин» развернута довольно агрессивная кампания. Многие отечественные специалисты считают её заказной и выгодной крупным производителям новых дорогостоящих препаратов. В связи с этим, а также в связи с появлением на рынке лекарств поддельных препаратов, актуальным является изучение препарата «анальгин» российских производителей и препаратов иностранного производства «темпалгин» и «баралгин» для сравнительного анализа их качества, в том числе, по содержанию примесей в их составе.

Автором работы проведены исследования по определению качества препаратов в виде таблеток «Анальгин», «Темпалгин» и «Баралгин».

Для определения подлинности препаратов использована известная реакция метамизола натрия с хлоридом железа (3+), в результате которой образуется окрашенный в синий цвет раствор, окраска которого должна далее переходить в раствор красного цвета, а затем обесцвечиваться. Реакция окислительно-восстановительная, при этом $Fe(3+)$ восстанавливается в $Fe(2+)$, а «анальгин» окисляется, будучи восстановителем [1].

В качестве объектов исследований использованы препараты в виде таблеток следующих производителей: «анальгин» ОАО «Фармстандарт – Лексредства» г. Курск; ООО «Озон» Самарская область г. Жигулевск; ЗАО «ПФК Обновление» г. Новосибирск; ЗАО «Медисорб» г. Пермь; БЗМП, «темпалгин» производства АО «Софарма», Болгария, а также «баралгин» производства «Санофи Индия Лимитед», Индия.

Установлено, что лучшей растворимостью в воде среди таблетированной формы лекарств обладает препарат «анальгин» новосибирского ЗАО «ПФК Обновление». Худшая растворимость в воде остальных препаратов, вероятно, связана с присутствием разной природы примесей в их составе. По кислотности все препараты соответствуют предъявляемым требованиям.

Количественный анализ на подлинность препаратов дополнительно проведен методом тонкослойной хроматографии по методике [2]. Для определения содержания примесей в составе препаратов образцы также дополнительно исследованы в ГБУ УГАК РБ методом хроматомасс-спектрометрии.

Как показали эксперименты, наименьшее процентное содержание примесей наблюдается в случае новосибирского препарата «анальгин».

Таким образом: все изученные препараты удовлетворяют требованиям, предъявляемым к данной группе лекарств. Однако наиболее удовлетворительные результаты по растворимости в воде, меньшему содержанию примесей показал препарат производителя ЗАО «ПФК Обновление», г. Новосибирск, который по изученным характеристикам не уступает препарату «Темпалгин» АО «Софарма», Болгария и препарату «Баралгин» производства «Санофи Индия Лимитед», Индия.

Список литературы:

1. Глущенко Н.Н. Фармацевтическая химия. М.: Академа. 2004.
2. old.kazangmu.ru.

**ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА И АРХИТЕКТУРА
САНКТ-ПЕТЕРБУРГА: ИСААКИЕВСКИЙ СОБОР**
И.В. Левичев, Н.А. Алексеева, В.Л. Цыбулевская., И.В. Селиверстова

ГБОУ лицей № 214, Санкт-Петербург

Seliverstova.i@inbox.ru

Исаакиевский собор является уникальным памятником архитектуры и считается одной из главных достопримечательностей Санкт-Петербурга. Расположенный в самом сердце города, он несёт собой особое величие и красоту. В его отделке использовано огромное количество разнообразного природного камня: мрамор, гранит, малахит, лазурит и др. Основу внешней облицовки собора составляет несколько видов мрамора.

Своё название эта горная порода получила от греческого слова «*мраморос*» – блестящий. Это карбонатная порода состоит, в основном, из кальцита и доломита [1]. Суровый климат Санкт-Петербурга с его повышенной влажностью, выхлопными газами двигателей автотранспорта, атмосферных выбросов предприятий и тепловых станций создают достаточно агрессивную среду для существования архитектурных сооружений города. Наличие в атмосфере оксидов серы и азота является одной из причин выпадения кислотных дождей, которые оказывают пагубное воздействие на архитектурные памятники.

В рамках внеурочной деятельности по химии в 7 классе нами осуществлен анализ литературных источников по истории создания Исаакиевского собора [3], вопросам его внешнего и внутреннего убранства [1, 2], проведен осмотр состояния внешнего убранства Исаакиевского собора и исследовано влияния разбавленной серной кислоты на образец мрамора в лабораторных условиях. Результаты эксперимента подтверждают негативное воздействие окружающей среды на внешнюю отделку собора.

Список литературы

1. Материалы в строительстве и отделке Исаакиевского собора [Электронный ресурс]. – URL: <https://peterburg.center>.
2. Ширшина, Н.В. Химия: проектная деятельность учащихся. – Волгоград: Учитель, 2008. – 184 с.
3. Колотов, М.Г. Исаакиевский собор. – Ленинград: Стройиздат, 1965. – 98 с.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕГО ФОСФОРА В СТИРАЛЬНЫХ ПОРОШКАХ

Ф.Н. Миронов, А.О. Жаров

ГБОУ школа № 197 Центрального района Санкт-Петербурга

azharov@herzen.spb.ru

Фосфор относится к биогенным элементам. Он входит в состав соединений, встречающихся во всех живых организмах. Например, фосфор присутствует в составе нуклеотидов и нуклеиновых кислот, нуклеопротеидов, фосфолипидов, ферментов, тканей костей и зубной эмали и т.д. Очевидно, что отсутствие столь важного элемента в природе, приводит к негативным последствиям. Однако, его избыток приводит также к негативным явлениям, например, эвтрофикации водных объектов. Несбалансированная эвтрофикация приводит к «цветению» вод, обильному появлению планктона, дефициту кислорода (из-за малого проникновения солнечных лучей, вследствие обильного зарастания водоемов), а значит, гибели рыб и животных. Источники фосфора в воде делятся на два типа: природного происхождения (в результате жизнедеятельности организмов, выветривании и растворения пород, обмена с донными осадками) и антропогенного (применение фосфорсодержащих удобрений, моющих средств). Действующие, на сегодняшний день, технологии очистки сточных вод в ряде случаев не справляются со своей функцией в отношении соединений, содержащих фосфор [1]. Очевидно, что для предотвращения таких ситуаций необходимо уменьшить содержание фосфора антропогенного происхождения в сточных водах.

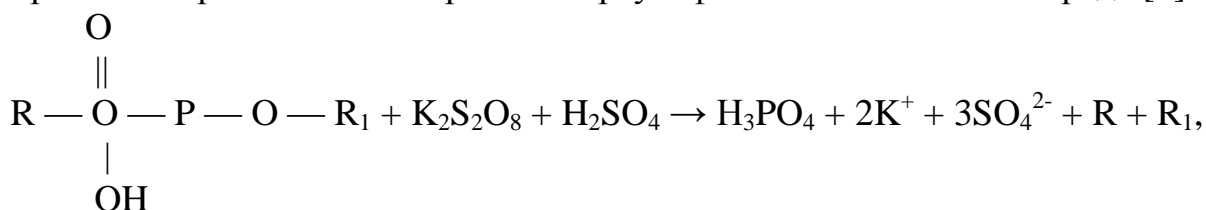
Производители стиральных порошков добавляют в свою продукцию фосфаты с целью предотвращения появления накипи на нагревательных элементах стиральных машин. Европейский союз (ЕС) обязал производителей моющих средств с 2017 года изменить технологии, с целью отказа от фосфатов, однако, в составе моющих средств остались фосфонаты (фосфорорганические соединения).

Таким образом, целью нашей работы явилось качественное определение содержания общего фосфора в стиральных порошках различных марок, различного назначения (для ручной или машинной стирки).

Соединения фосфора в водных объектах представлены в виде анионов ортофосфорной кислоты, мета-, пиро- и полифосфатов и фосфонатов. Помимо этого, соединения фосфора могут присутствовать как в растворенном виде, так и в коллоидном состоянии. Чаще, фосфаты определяют колориметрическим методом по реакции с молибдатом аммония в кислой среде. Однако в данную реакцию вступают только ортофосфаты. Все это вызывает сложности при качественном определении содержания общего фосфора.

Одним из путей решения данной проблемы – это перевод всех форм существования фосфора в единую, с последующим прибавлением реактивов (качественный анализ), измерением оптической плотности растворов и

расчета результатов измерений (количественный анализ). Изучив литературу по данной теме, мы остановились на методе анализа, основанном на окислении всех фосфорсодержащих соединений до ортофосфатов, которое протекает при кипячении пробы с персульфатом калия в кислой среде [2]:



так как доказана достоверность и надежность данного метода [1, 2]. Количественное определение полученных ортофосфатов проводилось колориметрическим (фотометрическим) методом.

Основной сложностью в данной работе оказался выбор методики количественного определения содержания общего фосфора. Так, например, ГОСТ 32444-2013 «Методы определения фосфорсодержащих соединений» не распространяется на средства, содержащие фосфонаты и средства для стирки. А ведь именно данную форму существования фосфора используют производители стиральных порошков. Недостатком РД 52.24.387-2006 «Фотометрическое определение в водах общего фосфора после окисления персульфатом», являлась сложность в приготовлении и доступности реактивов. На сегодняшний день нами осуществляется модификация известных методик определения фосфора и их проверка, в частности, апробируется колориметрический метод определения фосфора в виде фосфорно-ванадиевого-молибденового комплекса:

$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (по данным Н.В. Максимовой и М.Т. Козловского), как наиболее удобного и воспроизводимого метода.

Таким образом, можно сказать, что нами были изменены существующие методики количественного определения содержания общего фосфора в водах и идет проверка их достоверности, воспроизводимости, избирательности и чувствительности. Перспективными направлениями работы являются поиск новых способов очистки сточных вод от различных фосфорсодержащих соединений и проверка эффективности замены фосфонатов и фосфатов в моющих средствах на цеолиты.

Список литературы

1. Л.Ф. Галанцева, С.В. Фридланд. О некоторых недостатках в анализе сточных вод на фосфаты // Вестник Казанского технологического университета. 2011. С. 204-206.
2. А.Г. Муравьев. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. – СПб.: «Крисмас+», 1999. – 232 с.

РАЗДЕЛЕНИЕ ПИГМЕНТОВ ЗЕЛЕННОГО ЛИСТА МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

М. Митина, И.Ю. Тихомирова

РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

margarita.mitina.97@mail.ru

Метод основан на различной растворимости пигментов в растворителях разной полярности. Сродство пигментов к полярным (спирт, ацетон) и неполярным (бензин) растворителям определяется степенью их полярности.

Из пигментов группы каротиноидов в хлоропластах находится преимущественно жёлто-оранжевый каротин и золотисто-жёлтый ксантофилл. Все пигменты можно выделить из листа путем экстракции ацетоном, но растворимость хлорофилла и каротина в бензине выше, чем в ацетоне. Ксантофилл в бензине не растворяется. Ксантофиллы, содержащие две или более полярные группы, хорошо растворимы в полярном растворителе, в то время как каротин отличается более высоким сродством к неполярным растворителям. Фитольный остаток в молекуле хлорофилла представляет собой ее гидрофобную часть и обуславливает возможность взаимодействия молекулы пигмента с бензином.

Хроматографический метод позволяет частично разделить на бумаге пигменты пластид методом восходящей хроматографии. Полное разделение пигментов можно получить с помощью специальной хроматографической бумаги при использовании растворителей (бензин, ацетон (100%)).

Метод достаточно доступен для проведения хроматографического эксперимента в средней образовательной школе и позволяет расширить и углубить представления о пигментах как особых веществах живой клетки, способах разделения смесей, о способах выделения из смеси нужного вещества.

Список литературы

1. Н.В. Батурицкая, Т.Д. Фенчук Удивительные опыты с растениями, – Минск, “Народная асвета”, 1991, с. 54 – 61.
2. Э.Е. Нифантьев, М.К. Верзилина, О.С. Котлярова Внеклассная работа по химии с использованием хроматографии, – Москва, “Просвещение”, 1983, с.7 – 8.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИГРОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ОБУЧЕНИИ ХИМИИ В ОСНОВНОЙ ШКОЛЕ

А.А. Скорикова

РГПУ им. Герцена, Санкт-Петербург

anastasia_skorikova98@mail.ru

Проблема повышения качества инновационных педагогических технологий в образовании является актуальным вопросом в современном обществе. Для реализации этих технологий необходимо использование творческих и познавательных пособий, содержащих интерактивные задачи и задания, красочные картинки, наглядные схемы, простые истории и сказки, которые помогут учащимся быстро и легко запомнить материал.

Целью данной работы является:

1. Популяризация предмета химии.
2. Формирование понимания важности изучения химии для дальнейшего развития учащихся.
3. Развитие творческих способностей и логического мышления учащихся.

В представленной работе показан «Интерактивный альбом» по химии, в котором приведены материалы уроков по отдельным темам курса химии основной школы. В представленных фрагментах уроков содержатся задания разного уровня и авторские разработки: кроссворды, ребусы, карточки для наилучшего запоминания материала, сказки, игры, а также «живые» карточки-конспекты к урокам, адаптированные в виде кубика Рубика, периодическая система химических элементов со свойствами некоторых простых веществ. В «альбоме» рассмотрены примеры того, как можно объяснить учащимся тему, используя подручные средства: кружку, фрукты, ягоды, коробочки. Как быстро, зная только название таблицы, запомнить все химические свойства основных классов неорганических соединений, и как определить, зная эту таблицу, продукты их реакций с различными веществами. В работе также представлены, в виде циферблата, схемы определения продуктов некоторых окислительно-восстановительных реакций (азотной и серной кислот с металлами, продуктов восстановления перманганатов, хроматов и дихроматов в различных средах). Предлагаемый «Интерактивный альбом» содержит иллюстрации для лучшего понимания и запоминания некоторых вопросов, что поможет учащимся быстро освоить материал.

Разработанный материал ориентирован на учащихся, их родителей и учителей школ и может быть использован на уроках, во внеурочной деятельности и при выполнении домашних заданий.

ИНТЕГРИРОВАННЫЙ УРОК КАК СРЕДСТВО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ ШКОЛЬНИКОВ

В.Ю. Стороженко, И.А. Палий, Е.М. Баян

ЮФУ, Ростов-на-Дону

viktoriastorochenko@gmail.com

В современном обществе вопрос экологического образования и воспитания школьников очень актуален, так как является глобальным и затрагивающим все человечество. Образовательные программы не выделяют «экологию» как отдельный предмет в школе, поэтому особое значение в экологическом образовании приобретают предметы естественного профиля, такие как химия, биология, физика, география.

В связи с этим современное экологическое образование должно быть межпредметным, практико-ориентированным и охватывающим все знания школьников.

Основываясь на данных критериях, нами разработан план-конспект интегрированного урока по теме «Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами», который рекомендуется проводить в рамках недели науки в школе или в качестве внеклассного мероприятия. Урок подготовлен для учащихся 10-11 классов, также может быть адаптирован для учащихся 8, 9 классов.

Мероприятие включает теоретическую и практическую части. Экспериментально-исследовательские методы обучения активизируют познавательный интерес и мотивируют к обучению, поэтому нами был введен химический эксперимент.

В теоретической части дается информация об источниках поступления тяжелых металлов (свинца, ртути, кадмия, меди, цинка, никеля и пр.) в окружающую среду, их биотрансформации, токсичности, воздействии на экосистемы, человека и другие живые организмы.

В практической части школьникам предлагается провести качественные реакции на ионы различных металлов, в том числе не только токсичных: свинца, кобальта, меди, никеля, бария, железа (III) и пр. Затем проводится анализ воды, почвы и продуктов питания на наличие ионов тяжелых металлов и обсуждаются результаты опытов. Проводимые химические реакции не требуют специального оснащения и реактивов, поэтому могут проводиться в школьных кабинетах химии.

Разработанное мероприятие было апробировано на учащихся старших классов школы одаренных детей «Надежда» г. Ростова-на-Дону. По окончании мероприятия ребята рассказали о своих впечатлениях, отметили, что особый интерес вызвала экспериментальная часть.

На наш взгляд, подобные интегрированные мероприятия с применением экспериментально-исследовательских методов обучения позволяют эффективно реализовывать экологическое образование и воспитание в рамках школьных общеобразовательных программ.

ТЕСТЫ ПО ПРАВИЛАМ БЕЗОПАСНОСТИ НА ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЯХ ПО ХИМИИ

В.Е. Черняк, Э.Г.Злотников

РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

Одна из форм химического эксперимента – это ученический, который осуществляется на практических занятиях. Правильная организация практических работ способствует повышению качества знаний, развитию самостоятельности учащихся и усилению политехнической направленности преподавания химии. Обязательной составляющей таких занятий является соблюдение определенных правил безопасности. В последнее время практическим работам как форме ученического эксперимента во многих школах уделяется очень мало внимания. В одних школах практические работы вообще не проводятся, в других их выполнение сводится к механическим, необдуманным действиям, списыванию работ с тетради соседа. Учащиеся очень посредственно относятся к подготовке практических работ.

С целью повышения эффективности проведения практических работ мы предлагаем вводить тестовый контроль в начале практического занятия. В связи с этим предлагается следующая структура проведения практического занятия: *тест-контроль → краткая устная инструкция → выполнение работы по инструкции → оформление работы.*

О предстоящей практической работе учащиеся извещаются заранее. Для подготовки к ней у них имеется инструкция в учебнике. Предварительная подготовка к практическим занятиям включает в себя повторение определенных теоретических сведений по теме, некоторых экспериментальных умений. Речь идет о таких, например, умениях, как правильное пользование нагревательным прибором, укрепление пробирки в штативе, о способах собирания газов и т. п. Эти умения напрямую связаны с техникой безопасности. Во избежание всех проблем с техникой безопасности мы вводим тесты-проверки. Такие тесты особенно необходимы при проведении практических занятий, связанных с получением, собиранием и изучением свойств газообразных веществ, изучение которых предусмотрено школьными программами по химии. Нами разработаны тесты-проверки для проведения серии важнейших практических занятий по химии для средней школы.

Список литературы

1. Маршанова Г.Л. Техника безопасности в школьной химической лаборатории. Сборник инструкций и рекомендаций. – М.: Аркти, 2002.
2. Злотников Э.Г. Тесты на практических занятиях по химии. «Химия в школе», №1, 2001.

Алфавитный указатель

А

Аболмусова Е.Ю. – с. 180
Абоскалова Н.И. – с. 32
Агаева С.И. – с. 95
Адюков И.С. – с. 23
Азарцова В.В. – с. 89
Акимов М.Г. – с. 50
Аккурагов А.В. – с. 57
Алабушева В.С. – с. 90
Алексеева Н.А. – с. 190
Алиакберова Э.Р. – с. 92
Алферова Д.А. – с. 94
Анварова Э.О. – с. 26
Андреев Я.А. – с. 64
Анисимова Н.А. – с. 75, 80
Ардашева Л.П. – с. 121
Астрова Е.В. – с. 125
Афонин М.А. – с. 107
Ахмедова Н.Ф. – с. 95, 131, 132

Б

Бабаева Б.А. – с. 95
Байчурин Р.И. – с. 32, 39, 61, 71, 162
Баржиева И.С. – с. 66
Барышев Б.Н. – с. 24
Баян Е.М. – с. 99, 120, 195
Безуглов В.В. – с. 50
Белов Т.Г. – с. 86
Белова Т.И. – с. 158
Белоглазова Д.А. – с. 25
Богдашина М.Н. – с. 34
Бойцова Т.Б. – с. 121
Большакова М.В. – с. 52
Бондаренко И.Д. – с. 119
Борисов А.Н. – с. 121
Буджиашвили А.В. – с. 26
Быкова Н.А. – с. 96

В

Варламова А.А. – с. 160
Васильев В.С. – с. 161
Васильева О.С. – с. 53, 74
Васина В.В. – с. 26
Веденеева Е.А. – с. 27
Верещагина Я.А. – с. 27, 46
Волков А.А. – с. 97, 133
Волкова М.Г. – с. 99

Г

Галицына М.М. – с. 182
Галкин В.И. – с. 83
Ганбарова Э.А. – с. 131
Година Е.П. – с. 100
Голосова А.С. – с. 143
Гончарук Ю.В. – с. 183
Горбунова В.В. – с. 97, 133
Горкина Т.Е. – с. 28
Городничева Н.В. – с. 53, 74
Грецкая Н.М. – с. 50
Гринцевич С.А. – с. 29
Гурьев Н.В. – с. 101
Гуцалова А.А. – с. 103

Д

Данилов Н.А. – с. 147,
Демьянцева Е.Ю. – с. 134, 140
Дерягина Т.В. – с. 105
Джевага Н.В. – с. 92
Дмитриева К.С. – с. 119
Дмитриева Ю.В. – с. 185
Добош А.Ю. – с. 106
Догадина А.В. – с. 37, 38, 67, 84
Дорожко В.А. – с. 107
Дяченко В.Д. – с. 24, 26, 59
Дяченко И.В. – с. 87

Е

Евдокимов А.Н. – с. 76
Евсеева А.В. – с. 31
Егоров Д.И. – с. 85
Егоров Д.М. – с. 37, 38, 52, 84
Ельчищева Ю.Б. – с. 161
Еникеева М.О. – с. 109
Ерохина Е.В. – с. 186
Ефимова А.С. – с. 30
Ефимова Т.П. – с. 34, 36
Ефремова Е.М. – с. 54
Ефремова И.Е. – с. 70
Ефремова М.М. – с. 77

Ж

Жадовский И.Т. – с. 154
Жаров А.О. – с. 191

З

Заболоцкий В.И. – с. 119
Зайцев А.В. – с. 64
Затула Е.С. – с. 111
Зеленская В.С. – с. 32, 164
Злотников Э.Г. – с. 185, 196
Зубричева Д.В. – с. 164

И

Ибрагимова Р.Р. – с. 131
Иванов А.А. – с. 113
Иванова М.П. – с. 34, 36
Ивкин Д.Ю. – с. 15
Ивкина А.С. – с. 15
Игнатович А.С. – с. 149
Ильин А.В. – с. 83
Ильясова А.В. – с. 188
Ильясова Р.Р. – с. 188
Иркова А.С. – с. 28
Иртегова И.Г. – с. 138
Исаева Е.И. – с. 97, 101, 129, 133
Исмагилова Р.Р. – с. 27, 46
Исмайлова С.Б. – с. 131

К

Калашник И.Н. – с. 24
Калинина Е.В. – с. 64
Калиновский А.Е. – с. 174
Карцев Д.Д. – с. 37
Каскевич К.И. – с. 38
Кашурин Р.Р. – с. 114
Керженцев М.А. – с. 175
Клименко Л.С. – с. 73
Клименко Н.Н. – с. 143
Коган В.Е. – с. 123
Кожина М.А. – с. 116
Колосова О.Ю. – с. 55, 133
Комарова О.В. – с. 39
Комиссаров В.О. – с. 40
Кондрашкова И.С. – с. 118
Коржов А.Н. – с. 119
Коскин А.П. – с. 157
Космодемьянская С.С. – с. 182
Костеникова А.С. – с. 120
Костицына Е.Д. – с. 166
Кравченко А.В. – с. 42, 70
Кривчун М.Н. – с. 52
Крыгина Д.М. – с. 60
Крылов А.С. – с. 67
Крюкова П.С. – с. 44

Ксенофонтова Г.В. – с. 40
Кузнецова А.А. – с. 46, 168
Кузнецова А.П. – с. 116
Кузнецова И.В. – с. 186
Куимов В.А. – с. 46
Кулыгин М.Ю. – с. 23
Куприянова Д.Н. – с. 47
Курзина И.А. – с. 103
Курицына М.А. – с. 49
Кутасевич А.В. – с. 30, 68

Л

Лаврова А.В. – с. 50
Ластовка А.В. – с. 164
Ласурия В.В. – с. 121
Лебедева А.С. – с. 123
Левичев И.В. – с. 190
Леоненок В.Е. – с. 52
Леонтьева Е.М. – с. 53
Липин В.А. – с. 28, 66, 76, 106
Литвинов И.А. – с. 17
Ложкина Д.А. – с. 125
Лоза С.А. – с. 119
Лозинский В.И. – с. 55, 133
Ломакин М.С. – с. 126
Лоханина С.Ю. – с. 158, 166, 169, 177
Лукьянцева Е.С. – с. 128
Лыткина Д.Н. – с. 103
Лягаева Ю.Г. – с. 145, 147
Ляпина Ю.С. – с. 129

М

Макаренко С.В. – с. 23, 49, 61
Макарова А.А. – с. 54
Макарова А.И. – с. 169
Мальшева С.Ф. – с. 46
Мамедов С.Э. – с. 95, 131, 132
Мамедова А.З. – с. 95, 132
Марк С.Р. – с. 136
Маркин А.В. – с. 20
Мартинсон К.Д. – с. 113, 118
Матус Е.В. – с. 177
Медведев Д.А. – с. 145, 147
Мельникова М.Н. – с. 80
Мингазов Э.Р. – с. 50
Мирзалиева С.Э. – с. 131, 132
Миронов Ф.Н. – с. 191
Митина М. – с. 193
Митянов В.С. – с. 30, 68
Мичуров Д.А. – с. 55, 133
Мохова К.Р. – с. 53

Мухина Е.С. – с. 47

Н

Навоян А.С. – с. 154
Назарова А.М. – с. 133
Нечаев А.И. – с. 183
Низамов И.Д. – с. 31, 69, 86
Низамов И.С. – с. 31, 69, 86
Никитин Е.Н. – с. 31, 69, 82, 86
Никольский В.М. – с. 160
Новиков И.И. – с. 57
Новикова В.О. – с. 59
Новикова Т.А. – с. 34, 36

О

Обухова А.В. – с. 171
Олейник И.Л. – с. 116
Ольшевская В.А. – с. 64
Орлова К.В. – с. 134
Осипова О.С. – с. 60
Островский В.А. – с. 60
Остроглядов Е.С. – с. 53, 74
Оськина И.А. – с. 138
Отмахов В.И. – с. 171

П

Павлова Е.А. – с. 89
Павлюкова Ю.Н. – с. 60
Павченко М.М. – с. 61
Палий И.А. – с. 195
Пастухов В.И. – с. 136, 138
Пелипко В.В. – с. 23, 49, 61
Пестов М.А. – с. 139
Петренко К.В. – с. 63
Петрова А.С. – с. 64
Петрова И.И. – с. 106
Петрова Ю.А. – с. 66
Петросян А.А. – с. 67
Пикалова Е.Ю. – с. 152
Пилипенко И.А. – с. 49
Питерская Ю.Л. – с. 37, 67
Подрезова А.Г. – с. 68
Полтапова Д.А. – с. 182
Понамарева М.А. – с. 111
Попчук М.В. – с. 84
Прманова Ж.К. – с. 142
Проскурина О.В. – с. 109, 126, 148

Р

Раджапова А. – с. 52

Рахимова Д.И. – с. 69
Раянова И.И. – с. 173
Рокенбауэр А. – с. 136
Романюк Н.А. – с. 119
Рылкина М.В. – с. 63, 96, 105
Рябинин А.Е. – с. 42, 70

С

Савельев В.А. – с. 73
Сагдиев В.Н. – с. 111
Салин А.В. – с. 83
Сараева Т.А. – с. 26
Селиверстова И.В. – с. 184, 190
Сергеев В.В. – с. 94, 128
Сергеев В.Д. – с. 71
Сизоненко М.Н. – с. 30
Синяшин К.О. – с. 82
Сиражетдинова Н.С. – с. 73
Сироткина Е.В. – с. 77
Скорикова А.А. – с. 194
Собянина Д.О. – с. 123
Соколова Н.Д. – с. 142
Сокрутенко А.С. – с. 174
Солодникова А.О. – с. 74
Сорокин С.С. – с. 25
Софронова Е.Д. – с. 106
Стожаров В.М. – с. 129
Стороженко В.Ю. – с. 195
Строкова Я.А. – с. 143
Субботин Д.И. – с. 89, 100
Супонин Е.С. – с. 75
Сустапова Т.А. – с. 28, 66, 76
Сухова О.Б. – с. 177

Т

Тарутин А.П. – с. 145
Тарутина Л.Р. – с. 147
Татарский В.В. – с. 64
Теренжев Д.А. – с. 82
Тетерина П.С. – с. 77
Тимушев И.Д. – с. 69
Тимчук А.В. – с. 148
Титова И.И. – с. 78
Тихомирова И.Ю. – с. 193
Толкачева А.С. – с. 152
Точинов А.В. – с. 80
Трошин П.А. – с. 57
Трубачева Л.В. – с. 158, 166, 169, 177

Ф

Фадеева В.П. – с. 164

Фасхетдинов Р.Ф. – с. 82
Фасхутдинов Р.И. – с. 83
Федоров А.Т. – с. 128
Фишер А.И. – с. 142

Х

Хисматуллин Р.Р. – с. 149
Хмелев С.С. – с. 186

Ц

Цветкова О.И. – с. 153
Цвинкинберг В.А. – с. 154
Целиков В.В. – с. 156
Цыбулевская В.Л. – с. 190

Ч

Чачков Д.В. – с. 27, 46
Чекалов А.П. – с. 52
Черемисина О.В. – с. 90, 94, 111
Черепанов И.С. – с. 44
Чернов И.С. – с. 84
Чернов Н.М. – с. 40
Чернова С.П. – с. 173
Черных К.С. – с. 177
Черняк В.Е. – с. 196
Чигорина Т.М. – с. 85

Ш

Шалыгина С. – с. 162
Шамцяи М.М. – с. 25
Шарипова А.Г. – с. 63
Шитец А.М. – с. 141
Шляхтина А.С. – с. 175
Шманёва Н.Т. – с. 60
Штиль А.А. – с. 64

Шульц Э.Э. – с. 73
Шуматбаев Г.Г. – с. 82
Шундрин Л.А. – с. 136, 138

Щ

Щеглова А.А. – с. 168
Щербашина А.В. – с. 155

Я

Якимов В.Ю. – с. 86
Яковлев А.А. – с. 31
Яковлев И.П. – с. 40
Яковлева А.Е. – с. 87

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ XXI ВЕКА

Сборник тезисов

Ответственные редакторы:
д.х.н., доцент Макаренко С.В.,
к.х.н., доцент Исаева Е.И.
к.х.н. Байчурин Р.И.

Вёрстка: Р.И. Байчурин, Е.И. Исаева, С.В. Макаренко, В.В.Пелипко

Печатается с готового оригинал-макета, предоставленного авторами.

Подписано в печать 15.03.2019 г. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Объем 12,75 усл. печ. л. Тираж 160 экз. Заказ № 106к
Издательство РГПУ им. А. И. Герцена.
191186, С.-Петербург, наб. р. Мойки, 48

Типография РГПУ им. А. И. Герцена.
191186, С.-Петербург, наб. р. Мойки, 48

ISBN 978-5-8064-2680-3



9 785806 426803