

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»  
Чувашское региональное отделение Российского химического  
общества им. Д.И. Менделеева  
Химико-фармацевтический факультет

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ**

**В двух томах**

**ТОМ I**

Сборник материалов Всероссийской конференции  
с международным участием, посвящённой  
75-летию со дня рождения В.В. Кормачева  
(Чебоксары, 19-20 апреля 2012 г.)

Чебоксары 2012

УДК 54(47+57)(082)+378.4(082)  
ББК Г(2Рос)я43+Ч484(2Рос)я43

*Редакционная коллегия:*

О.Е. Насакин, П.М. Лукин, М.Ю. Беликов (отв. редактор)

*Печатается по решению Ученого совета  
Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова*

**Современные проблемы химической науки и образования:** сб. материалов Всерос. конф. с междунар. участием, посвящённой 75-летию со дня рождения В.В. Кормачева: в 2 т. – Т. I. – Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2012. – 350 с.

ISBN 978-5-7677-1643-2 (Т. I)  
ISBN 978-5-7677-1647-0

В двухтомном сборнике материалов Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы химической науки и образования», посвященной 75-летию со дня рождения В.В. Кормачева, представлены результаты исследований по пяти направлениям: фундаментальные и прикладные исследования химии органических, элементоорганических и неорганических соединений; экология, экологическая химия и химическая технология; химия, технология и переработка полимеров; современные вопросы фармации и биологической активности веществ; химическое и фармацевтическое образование.

В томе I представлены результаты по направлениям: фундаментальные и прикладные исследования химии органических, элементоорганических и неорганических соединений; экология, экологическая химия и химическая технология.

Для широкого круга специалистов, занимающихся вопросами теоретической и экспериментальной химии, химического и фармацевтического образования, а также студентов, аспирантов и научных сотрудников химических и фармацевтических учреждений и предприятий.

УДК 54(47+57)(082)+378.4(082)  
ББК Г(2Рос)я43+Ч484(2Рос)я43

ISBN 978-5-7677-1643-2 (Т. I)  
ISBN 978-5-7677-1647-0

© Издательство Чувашского  
университета, 2012



Доктор химических наук, профессор  
***Вячеслав Васильевич Кормачев***  
(1937-1994)

## **Организационный комитет конференции**

**Насакин О.Е.** – д.х.н., проф., декан химико-фармацевтического факультета Чувашского государственного университета им. И.Н. Ульянова, заведующий кафедрой органической и фармацевтической химии Чувашского государственного университета им. И.Н. Ульянова;

**Лукин П.М.** – д.х.н., проф., заведующий кафедрой химической технологии и защиты окружающей среды Чувашского государственного университета им. И.Н. Ульянова, председатель правления Чувашского регионального отделения Российского химического общества им. Д.И. Менделеева;

**Лыщиков А.Н.** – д.х.н., проф., заведующий кафедрой общей, неорганической и аналитической химии Чувашского государственного университета им. И.Н. Ульянова;

**Кольцов Н.И.** – д.х.н., проф., заведующий кафедрой физической химии и высокомолекулярных соединений Чувашского государственного университета им. И.Н. Ульянова;

**Шеврдов В.П.** – д.фарм.н., проф. кафедры органической и фармацевтической химии Чувашского государственного университета им. И.Н. Ульянова;

**Митрасов Ю.Н.** – д.х.н., проф., заведующий кафедрой химии и биосинтеза Чувашского государственного педагогического университета им. И.Я. Яковлева;

**Блохин Ю.И.** – д.х.н., проф., заведующий кафедрой органической, физической и коллоидной химии Московского государственного университета технологий и управления им. К.Г. Разумовского.

## **Ответственный секретарь**

**Беликов М.Ю.** – к.х.н., ст. преподаватель кафедры органической и фармацевтической химии Чувашского государственного университета им. И.Н. Ульянова.

## ЖИЗНЬ, ОТДАННАЯ НАУКЕ

**Насакин О.Е., Васильева Т.В., <sup>1</sup>Митрасов Ю.Н.**

*ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет  
им. И.Н. Ульянова», 428015, Россия, г. Чебоксары,  
Московский пр., 15*

*<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный педагогический  
университет им. И.Я. Яковлева», 428000, Россия, г. Чебоксары,  
ул. К. Маркса, 38;mitrasov\_un@mail.ru*

Девятого января 2012 г. исполнилось бы 75 лет со дня рождения крупного ученого, доктора химических наук, профессора, члена-корреспондента АН Чувашской Республики, заслуженного изобретателя Чувашской Республики Вячеслава Васильевича Кормачева.

Он принадлежал к тому типу людей, постоянное общение с которыми в процессе многолетней научной и педагогической работы, во время творческих дискуссий по самым разным проблемам многогранной человеческой деятельности доставляло истинное удовольствие. Высокая принципиальность, скромность, доброта, отзывчивость, искренняя любовь к людям, готовность прийти на помощь, подсказать единственно правильное решение возникающих в жизни проблем особо отличали Вячеслава Васильевича.

Родился Вячеслав Васильевич 9 января 1937 года в селе Карамышево Козловского района Чувашской АССР в многодетной крестьянской семье. Он был четвертым ребенком. На формирование его характера благотворное влияние оказывали авторитет родителей и дружная семья, в которой особо высоко ценились трудолюбие, умение доводить до конца начатое дело, уважение к старшим.

После окончания Карамышевской средней школы Вячеслав Васильевич, полный жажды знаний, поступил в Казанский химико-технологический институт. С этого времени началась жизнь, отданная науке. С первых же лет учебы в институте Вячеслав Васильевич проявил склонность и большие способности к научно-исследовательской работе. Его первыми

наставниками были профессора В.К. Хайруллин и В.С. Абрамов, широко известные в стране и за рубежом химики-фосфорорганики.

Свой трудовой путь Вячеслав Васильевич начал в 1959 году на Казанском заводе синтетического каучука. На производстве ярко раскрылись его незаурядные организаторские способности и глубокая эрудиция. Он вносит множество новых технических решений, направленных на усовершенствование технологического процесса и улучшение условий труда. Поэтому не удивительно, что он быстро прошел путь от мастера, начальника смены до зам. начальника цеха, однако любовь к науке оказалась сильнее и в 1962 году он поступил в аспирантуру при кафедре технологии основного органического синтеза Казанского химико-технологического института. Его научными руководителями были лауреат Государственной премии, заслуженный деятель науки РСФСР и ТАССР, профессор Гильм Хайревич Камай и профессор Валерий Семенович Цивунин. Здесь, в одном из ведущих и всемирно признанном центре по изучению химии фосфорорганических соединений, он выполнил диссертационную работу на тему «О взаимодействии хлоридов фосфора с некоторыми галоидными и непредельными соединениями», которую с блеском защитил в 1966 году. Став кандидатом наук, Вячеслав Васильевич продолжил свою научную деятельность в Казанском филиале Всесоюзного научно-исследовательского института синтетического каучука (г. Ленинград) в должности руководителя группы и старшего научного сотрудника.

В 1969 году семья Кормачевых переезжает в Чебоксары, где он активно включается в работу по становлению химического факультета и кафедры органической химии во вновь открытом Чувашском госуниверситете им. И.Н. Ульянова. В 1971 году он был утвержден в должности доцента, а в 1979 году возглавил кафедру органической химии. Под его руководством в 1981 году была создана отраслевая научно-исследовательская лаборатория по химии элементоорганических соединений и цианономеров, объединившая дружный творческий коллектив его учеников.

В 1987 году Вячеслав Васильевич защитил докторскую диссертацию и стал профессором. Он всегда умел вовлечь молодежь в науку, одарить ее своими новыми идеями, внимательно следил за развитием работ, поддерживал смелые начинания и инициативу своих учеников и считал, что трудны лишь первые шаги и «дорогу осилит идущий». Не любил вопросов типа: «Что делать дальше?».

Учениками Кормачева В.В. являются ныне профессора О.Е. Насакин, Ю.Н. Митрасов, доценты Т.В. Васильева, Г.П. Павлов, О.А. Колямшин, Е.А. Анисимова и др.

Круг научных интересов профессора Кормачева В.В. был необычайно широк и в этой краткой статье невозможно изложить всю его многогранную научную деятельность.

Основной задачей научных исследований в области химии фосфорорганических соединений Вячеслав Васильевич видел усиление работ по разработке эффективной химической продукции различного назначения на основе простых технологий с использованием доступного сырья. При этом много внимания уделялось способам создания соединений с одной, двумя, тремя и четырьмя фосфор-углеродными связями, преимущественно новых типов, синтез которых ранее был малодоступен или вовсе невозможен. Им с учениками синтезировано более 1500 неописанных ранее соединений, открыто множество новых интересных реакций, некоторые из них вошли в фундаментальную монографию по химии фосфорорганических соединений, изданную в Нью-Йорке в 1972 -1973 гг.

Все его исследования отличались новизной, оригинальностью и необычайной скрупулезностью исполнения. Большой цикл работ посвящен изучению реакций пентахлорида фосфора с нуклеофилами, такими как аллильные производные и полиалкиленоксиды. Предложены новые эффективные агенты превращения промежуточных аддуктов в соединения трех- и четырехкоординированного фосфора. Среди продуктов этого ряда обнаружены гаметоциды, пластификаторы, антипирены и стимуляторы роста растений.

Важный научный интерес представляли исследования по разработке доступных методов синтеза фосфорилированных

алициклических (циклопропаны, циклобутаны, циклогексаны, моно- и бициклические терпены), ароматических нитро-, amino-, гидрокси-, галогенопроизводных и красителей. На основе реакций ароматических соединений и галогенопроизводных с треххлористым фосфором разработаны непрерывные способы получения алкенилдихлор-, арилдихлор- и диарилхлорфосфинов. Отдельные продукты этой серии прошли промышленную реализацию и использованы при получении «ускофоса», лекарственного препарата «фосфабензида», фосфорорганических красителей, а также в качестве пластификаторов и стимуляторов роста.

Перу В.В. Кормачева принадлежит свыше 400 научных трудов, в том числе 2 монографии, 11 учебных пособий, 5 научных обзоров, 122 авторских свидетельств СССР и патентов РФ на изобретения.

Вячеслав Васильевич известен не только как ученый, но и как замечательный педагог наставник. Он был прекрасным лектором, преподносил материал ясно, доходчиво, красиво. Даже самые трудные вопросы и доказательства в его изложении легко запоминались. Бывшие его студенты хранят в памяти необычайно насыщенные по содержанию и яркие по форме лекции.

О Вячеславе Васильевиче можно сказать, что он за свою недолгую, но яркую жизнь выполнил все три службы ученого Родине, о которых говорил великий русский химик Д.И. Менделеев: первая служба – научный подвиг, вторая – на педагогическом поприще, третья – способствовать росту отечественной промышленности.

За годы своей плодотворной деятельности он создал в стране новый научный центр чувашских химиков-фосфороргаников, признанный в нашей стране и за рубежом, и мы – его ученики – чувствуем свой научный и гражданский долг в необходимости продолжать его дело, развивать передовые идеи научных проектов, его методы работы, приумножать его вклад в науку. Это и будет живой памятью об учителе для нас и наших потомков.

---

---

**СЕКЦИЯ 1**  
**Фундаментальные и прикладные исследования**  
**химии органических, элементоорганических**  
**и неорганических соединений**

---

---

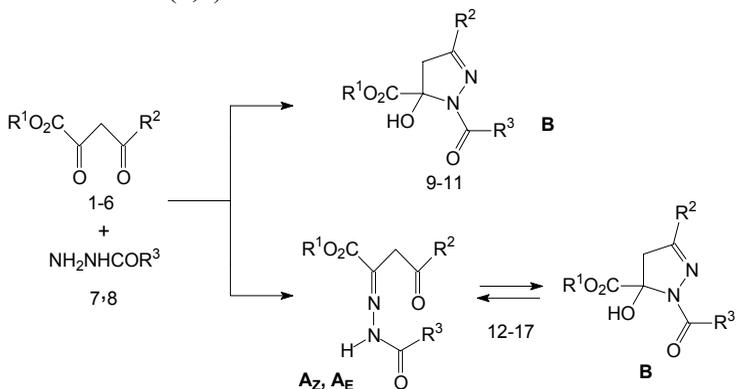
# РЕГИОНАПРАВЛЕННОСТЬ РЕАКЦИИ ЭФИРОВ АЦИЛПИРОВИНОГРАДНЫХ КИСЛОТ С ГИДРАЗИДАМИ

Алексеев В.В.<sup>1</sup>, Пакальнис В.В.<sup>2</sup>,  
Якимович С.И.<sup>2</sup>, Зерова И.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБВОУ ВПО «Военно-медицинская академия им. С.М. Кирова» МО РФ, 194044, Россия, Санкт-Петербург, ул. Акад. Лебедева, 6, [alekseyevv.v@mail.ru](mailto:alekseyevv.v@mail.ru)

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет», 198504, Россия, Санкт-Петербург, Университетский пр., 26, [viktoriapakalnis@mail.ru](mailto:viktoriapakalnis@mail.ru)

В настоящей работе изучена регионаправленность реакции ацилпируватов (1-6) с гидразидами бензойной и 2-пиридинкарбоновой кислот (7,8).



R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = Me (1), Et (2), Pr (3); R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = *i*-Pr (4), *sec*-Bu (5), *t*-Bu (6); R<sup>3</sup> = Ph (7), 2-Py (8); R<sup>1</sup> = Me, R<sup>3</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = Me (9), Et (10), Pr (11); R<sup>1</sup> = Et, R<sup>3</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = *i*-Pr (12), *sec*-Bu (13), *t*-Bu (14); R<sup>1</sup> = Et, R<sup>3</sup> = 2-Py, R<sup>2</sup> = *i*-Pr (15), *sec*-Bu (16), *t*-Bu (17)

При взаимодействии бензоилгидразина (7) с эфирами ацилпиرویноградных кислот (1-3), имеющих в качестве терминального заместителя R<sup>2</sup> метильную, этильную или пропильную группу, образуются продукты конденсации по связи C=O, удаленной от сложноэфирной группировки (9-11).

Полученные производные 9-11 существуют в кристаллическом состоянии и в растворах по данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в циклической 5-гидрокси-2-пиразолиновой форме **B** и не проявляют склонности к переходам в возможные линейные таутомерные формы (гидразонную или энгидразинную).

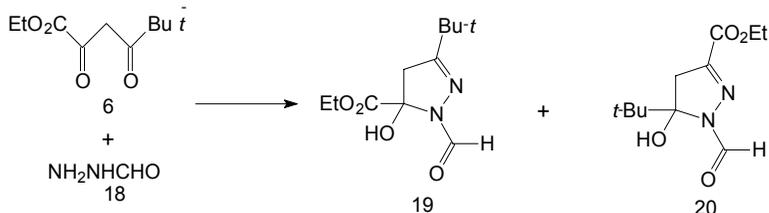
Реакция ацилпироватов (4-6), где концевой алкильный заместитель  $\text{R}^2$  обладает значительным объемом, с гидразидами бензойной и пиколиновой кислот (7,8) оканчивается образованием производных 12-17, продуктов конденсации по альтернативной связи  $\text{C}=\text{O}$ .

Таблица. Строение производных 12-17 в кристаллическом состоянии и состав таутомерной смеси в  $\text{CDCl}_3$

№	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	Структура в кристаллах	Таутомерный состав в $\text{CDCl}_3$
12	<i>i</i> -Pr	Ph	<b>B</b>	<b>B</b> (> 98%)
13	<i>sec</i> -Bu	Ph	<b>B</b>	<b>A<sub>Z</sub></b> (5%), <b>B</b> (95%)
14	<i>t</i> -Bu	Ph	<b>A<sub>E</sub></b>	<b>A<sub>E</sub></b> (5%), <b>A<sub>Z</sub></b> (85%), <b>B</b> (10%)
15	<i>i</i> -Pr	2-Py	<b>A<sub>Z</sub></b>	<b>A<sub>E</sub></b> (4%), <b>A<sub>Z</sub></b> (87%), <b>B</b> (9%)
16	<i>sec</i> -Bu	2-Py	<b>A<sub>Z</sub></b>	<b>A<sub>E</sub></b> (4%), <b>A<sub>Z</sub></b> (96%),
17	<i>t</i> -Bu	2-Py	<b>A<sub>Z</sub></b>	<b>A<sub>E</sub></b> (5%), <b>A<sub>Z</sub></b> (95%),

Эти соединения в кристаллическом состоянии имеют гидразонное **A** или 5-гидрокси-2-пиразолиновое **B** строение. В растворах они существуют как таутомерные смеси этих форм, причем равновесие может смещаться до полного преобладания как линейной, так и циклической формы.

На регионаправленность взаимодействия ацилпироватов с гидразидами влияет и структура гидразидной составляющей. Так, при взаимодействии ацилпировата 6 с формилгидразином 18 образуются два региоизомерных продукта 19 и 20 в примерно равном соотношении.



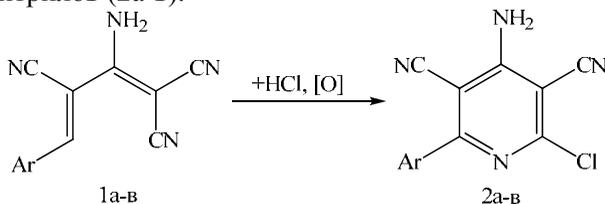
# СИНТЕЗ 4-АМИНО-2-АРИЛ-6-ХЛОРПИРИДИН-3,5-ДИКАРБОНИТРИЛОВ НА ОСНОВЕ АРИЛИДЕНПРОИЗВОДНЫХ ДИМЕРА МАЛОНОНИТРИЛА

Алексеева А.Ю., Бардасов И.Н.

ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», 428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр., 15; [alekseeva.chem@mail.ru](mailto:alekseeva.chem@mail.ru)

Интерес к синтезу полицианосодержащих пиридинов обусловлен как широким спектром биологической активности, так и их огромным синтетическим потенциалом данных соединений. Удобным методом синтеза 4-амино-6-хлорпиридинов является использование полигетерофункциональных соединений в каскадных реакциях циклизации [1]. Особенно благоприятствует формированию пиридинового кольца наличие в исходных соединениях в качестве заместителей цианогрупп.

В ходе исследования было установлено, что при взаимодействии арилиденпроизводных димера малононитрила (1а-в) с хлороводородной кислотой в присутствии окислителей происходит образование 4-амино-2-арил-6-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрилов (2а-в).



Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (а), 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б), 2-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (в).

Строение соединений 2а-в доказано методами ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, ЯМР <sup>13</sup>C спектроскопии и масс-спектрометрией.

[1] Little E.L. JR., Middleton W.J., Coffman D.D., Engelhardt V.A., Sausen G.N. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80, 2832-2838.

## АЦЕТИЛАЦЕТОНАТЫ МЕДИ (III)

Аль Ансари С.В., Смирнова Л.Г., Смирнов А.К.

*ФГБОУ ВПО «Марийский государственный университет»,  
424000, Россия, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 1; aksmi@yandex.ru*

В настоящей работе проводилось изучение стабилизирующего действия ацетилацетона (AcAc) на медь в её высшей степени окисления спектрофотометрическим методом.

Для изучения системы Cu (III)-AcAc-H<sub>2</sub>O в качестве исходного соединения Cu(III) использовали теллуратный комплекс меди состава Na<sub>5</sub>[Cu(H<sub>2</sub>TeO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>], который выпадает в процессе медленной кристаллизации из раствора, полученного кипячением суспензии TeO<sub>3</sub> в растворе NaOH, к которому добавлены растворы CuSO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [1]. Добавление AcAc к желто-оранжевому раствору Na<sub>5</sub>[Cu(H<sub>2</sub>TeO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] приводило к обесцвечиванию последнего. Исходя из этого, изучение системы проводилось в УФ-области спектра. Процесс комплексообразования сопровождается смещением  $\lambda_{\max}$  в длинноволновую область спектра на 11 нм и резким понижением оптической плотности. На основании анализа спектров для дальнейших исследований были выбраны длины волн  $\lambda=226$  нм,  $\lambda=276$  нм и  $\lambda=290$  нм. При исследовании влияния кислотности среды на оптические характеристики растворов установлено, что формирование ацетилацетонатов Cu(III) происходит в очень кислой области при  $\Delta\text{pH} = -1,59-0,3$ . Оптимальное значение pH существования комплексов находится в широком интервале и составляет 0,3 – 11,4 ед. pH. Методом насыщения определено мольное соотношение Me:Lig = 1:1 и 1:3. Рассчитанные значения  $\lg\beta$  смоделированных комплексов [CuAcAc]<sup>2+</sup> и [Cu(AcAc)<sub>3</sub>] оказались равными 15,74 и 32,38, соответственно. Устойчивость ацетилацетонатов Cu(III) оказалась значительно выше, чем меди (II), что вероятно связано с увеличением «жесткости» Cu(III) как кислоты.

[1] Чумаков В.М. Синтез и анализ дителлуратного комплекса меди (III) / В.М.Чумаков, С.В.Аль Ансари, Н.Б.Иванова // Структура и динамика молекулярных систем: сб. ст. Ч. II.- 2006.- С.383-386.

## ТЕРМОДИНАМИКА *o*-СЕМИХИНОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА

Арапова А.В.<sup>1</sup>, Смирнова Н.Н.<sup>2</sup>, Бубнов М.П.<sup>1</sup>, Скородумова  
Н.А.<sup>1</sup>, Абакумов Г.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН «Институт металлоорганической химии  
им. Г.А. Разуваева РАН»,  
603950, г.Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49  
<sup>2</sup> НИИ химии ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского»,  
603950, Россия, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23  
[av\\_arapova@iomc.ras.ru](mailto:av_arapova@iomc.ras.ru)

Ранее было показано [1, 2], что в *o*-семихиноновых комплексах кобальта в твердой фазе имеет место фазовый переход, связанный с редокс-изомерным превращением семихинон-катехолатной формы комплекса в бис-семихиноновую.

Методом адиабатической вакуумной калориметрии изучена теплоемкость *o*-семихиноновых комплексов, отличающихся нейтральными лигандами и заместителями в *o*-семихиноновом фрагменте, в интервале 7–350 К. Показано влияние акцепторности заместителя в хиноновом фрагменте и природы нейтрального лиганда на термодинамические параметры перехода, связанного с редокс-изомерией.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 10-03-00788, 11-03-97066-р\_поволжье\_а, 11-03-97045-р\_поволжье\_а), гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-1113.2012.3), Программ фундаментальных исследований Президиума РАН (№№ 18, 24).*

[1] Lebedev V.V., Smirnova N.N., Abakumov et al. *J. Chem. Thermodyn.*, 2002, 34, 2093-2103.

[2] Абакумов Г.А., Бубнов М.П., Черкасов В.К. и др. *ЖФХ*, 2008, 82 (2), 236-240.

# ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТОЛУОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Асилова Г.М.

*АО «Институт органического катализа и электрохимии имени  
Д.В.Сокольского», 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Кунаева,  
142; [asilova1975@mail.ru](mailto:asilova1975@mail.ru)*

В настоящее время переработка нефтепродуктов является одной из актуальных проблем. Важное значение в этом процессе играет каталитическое окисление углеводородов, в частности, толуола до бензойной кислоты. Усовершенствуются и разрабатываются новые катализаторы, которые проявляют высокую активность и эффективность.

Известно, что для окисления ароматических углеводородов используются катализаторы на основе ванадия.

Как известно [1], промотированные ванадий-молибденовые катализаторы проявляют высокую активность в реакциях окисления толуола. В связи с этим представляло интерес изучить влияние промоторов ( $WO_3$ ,  $Sb_2O_3$ ) на эффективность ( $V_2O_5$ - $MoO_3/TiO_2$  и  $V_2O_5$ - $MoO_3/TiO_2$ ) катализаторов.

Катализаторы были синтезированы путем смешивания порошкообразного носителя  $TiO_2$  (анатазной формы) с растворами солей молибдата, ванадата аммония и оксидами вольфрама и сурьмы до пастообразного состояния. Затем из полученной массы формовались «червячки» диаметром 3-4мм. Полученный катализатор был просушен при температуре 283К в течение 2,5часов и прокаливался при 673К в течение 4 часов.

Результаты исследования показали, что введение промоторов (вольфрама и сурьмы) значительно влияет на активность и выход бензойной кислоты при оптимальных параметрах  $T=673K$ ,  $W=15000ч^{-1}$  и  $C_{тол.}=14,45г/м^3$ .

Наибольший выход бензойной кислоты наблюдался на катализаторе  $20\%V_2O_5$ - $5\%MoO_3$ - $2\%Sb_2O_3/TiO_2$ , который составил 80%, тогда как на  $20\%V_2O_5$ - $5\%MoO_3$ - $2\%WO_3/TiO_2$  не превышал 62,8%.

Методом ЭПР установлено, что в спектрах катализаторов обнаруживается сигнал: g-фактор, равный 1.95, принадлежащий к ионам  $V^{4+}$ . С введением промоторов (вольфрама и сурьмы) содержание ионов ванадия увеличивается. Согласно литературе, активность катализаторов находится в прямой зависимости от концентрации ионов  $V^{4+}$ .

Таким образом, результаты исследования показали, что введение промоторов увеличивает содержание ионов  $V^{4+}$  и, тем самым увеличивает активность и выход целевого продукта.

[1] Miki J., Osada Y., Konoshi T., Tachibana Y., Shikada T. Applied Catalysis A: General 1996, (137), 93-104.

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ**

**Афонина А.В., Забудьков С.Л.,  
Медведева М.В., Финасов А.И.**

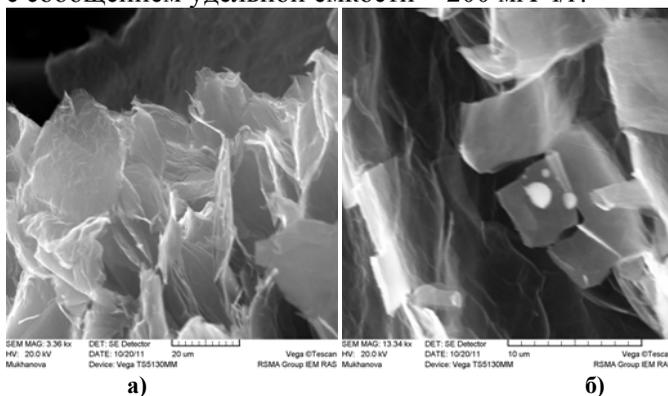
*ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.» Энгельсский технологический институт (филиал), 413100, Россия, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы 17; [carbon@techn.sstu.ru](mailto:carbon@techn.sstu.ru)*

Получение реальных образцов графена, изучение его свойств [1] выявило его перспективное применение для создания сверхпроводников, новых электронных приборов, наносенсоров, суперконденсаторов и др.

Помимо микромеханического способа [1], для прикладных целей активно изучаются методы, позволяющие либо сформировать графеновые слои на специальных подложках из газовой фазы [2], либо расслоить высокоупорядоченный графит в стабилизирующих средах для сохранения планарности отдельных плоскостей [3]. Последний вариант получения графеновых препаратов является самым перспективным направлением использования уникальных свойств графена. Известные варианты получения высокорасщепленных графитов в настоящее время основаны на химическом интеркалировании графитовой матрицы с последующим быстрым нагревом. Нами

предлагается анодное внедрение анионов кислот в графит, что позволяет в мягком управляемом режиме полностью заполнять межуглеродные пространства с сохранением планарности графеновых слоев. Кроме того, этот метод получения графеновых препаратов снижает количество стадий переработки графита, является менее энергозатратным и менее экологически опасным.

Обычные терморасширенные графиты (ТРГ) получают на основе гидролизованых соединений внедрения графита (химический способ - бисульфат или нитрат графита) кратковременным быстрым нагревом при 800–1000 °С. При этом насыпная плотность таких ТРГ, как правило, составляет 2–10 г/дм<sup>3</sup> [4, 5]. Электрохимическая обработка позволяет получать интеркалированные соединения графита, способные терморасширяться при температурах 180–250 °С с образованием высокорасщепленных терморасширенных графитов (ВТРГ), имеющих насыпную плотность 0,5–1 г/дм<sup>3</sup>. В расслоенных частицах ВТРГ содержится всего 5–8 углеродных слоев. Для получения таких соединений синтез необходимо вести в 80% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с сообщением удельной емкости > 200 мА ч/г.



**Рис. 1** Микроструктура образцов:  
**а)** фрагмент ВТРГ х 3360; **б)** пачки графенов (4-6 слоев) х 13340.

Таким образом, полученные результаты создают предпосылки для разработки основ эффективной электрохимической технологии производства ВТРГ в качестве прекурсора производства графена.

[1] Novoselov, K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva, I.V., Firsov A.A. *Science*, 2004, 306 (5696), 666 – 669.

[2] Rollings, E. *Phys. Chem. Solids*, 2006, 67 (2172), 2172 – 2177.

[3] Финаенов, А.И., Трифонов А.И., Журавлев, А.М., Яковлев А.В. *Вестник СГТУ*, 2004, 1 (2), 75 – 85.

[4] Кольченко, А.С., Финаенов А.И., Забудьков С.Л. *Вестник Саратовского государственного технического университета*, 2011, 2 (53), 40 – 46.

[5] Яковлев А.В., Забудьков С.Л., Финаенов А.И., Яковлева Е.В. *Журнал прикладной химии*, 2006, 79 (11), 1761 – 1771.

## **ПРИМЕНЕНИЕ СТАЛИ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДА, ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ БИСУЛЬФАТА ГРАФИТА**

**Афонина А. В., Финаенов А. И., Краснов В.В.**

*ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.» Энгельсский технологический институт (филиал), 413100, Россия, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы 17; [carbon@techn.sstu.ru](mailto:carbon@techn.sstu.ru)*

Бисульфат графита (БГ) относится к классу соединений внедрения графита (СВГ) и широко используется в промышленности как промежуточный продукт для получения терморасширяющихся соединений графита (ТРСГ) и изделий из него. Электрохимический синтез СВГ в  $H_2SO_4$  в отличие от химического легко контролируется и позволяет получать БГ заданного состава, обеспечивает высокую чистоту и однородность продукта, удовлетворяет экологическим требованиям.

Основным затруднением, сдерживающим внедрение электрохимической технологии получения СВГ с  $H_2SO_4$  в промышленное производство, является отсутствие недефицитных конструкционных и электродных материалов, так как идеально устойчивые электроды возможно изготовить лишь из платины и её сплавов.

В связи с этим, актуальным является поиск альтернативных дешевых и доступных электродных материалов. С этой целью,

изучалось электрохимическое поведение ст.08кп в сравнении с платиной потенциометрическим, потенциодинамическим, потенциостатическим методами в растворе 17,3 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и в условиях синтеза БГ.

Согласно значениям стационарных потенциалов ст.08кп (E = -0,704 В) находится в полупассивном состоянии, что обусловлено наличием на её поверхности окисно-солевых плёнок. Гравиметрические коррозионные испытания показали, что в свободном объеме кислоты сталь разрушается с показателем 0,4 г/м<sup>2</sup>·ч, под слоем графита массовый показатель снижается в два раза. В анодной области хроновольтамперограмм (ХВА) по сравнению с платиной на стали выявляется пик растворения металла, стационарные токи на кривых сопоставимы и составляют 10<sup>-4</sup> А/см<sup>2</sup> вплоть до потенциала выделения кислорода. ХВА для стали и платины с подпрессованным слоем графита обнаруживают в обоих случаях анодные токи в виде широкого пика тока до 200-250 мА/см<sup>2</sup>, что свидетельствует о процессах интеркалирования графита анионами серной кислоты.

При гальваностатическом синтезе (50 мА/г – графита) бисульфата графита с сообщением 150 мА·ч/г с платиновым и стальным токоотводом анода, в последнем случае поляризация процесса выше на 180-200 мА. Последующая промывка, сушка и термообработка синтезированных соединений, показывают практически одинаковую насыпную плотность терморасширенного графита;  $d_{\text{трг}}^{\text{Pt}} = 1,9 \text{ г/дм}^3$ ,  $d_{\text{трг}}^{\text{сталь}} = 2,0 \text{ г/дм}^3$ . Длительный синтез, до сообщения графиту 250-300 мА·ч/г, приводит к пассивации стального токоотвода и прекращению процесса интеркалирования из-за накопления на поверхности стали пассивных слоев.

Таким образом, проведенный эксперимент выявил принципиальную возможность применение стали 08КП в определенных условиях эксплуатации, в частности для применения в электролизере, где лента стали является одновременно токоотводом анода и транспортной лентой [1].

[1] Финаенов, А.И., Никольская И.В., Яковлев А.В., Сорокина Н.Е., 2006, WO 2006/091128 A1.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕЛЕНОГЕРМАНАТОВ СЕРЕБРА

**\*Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А.,  
Алвердиев И.Дж., Алиева З.М.**

*\*Бакинский Государственный Университет, г.Баку  
Гянджинский Государственный Университет, г.Гянджа  
[babanly\\_mb@rambler.ru](mailto:babanly_mb@rambler.ru)*

Халькогерманаты серебра являются перспективными функциональными материалами, обладающими интересными полупроводниковыми, фото- и термоэлектрическими и др. свойствами. Оптимизация технологических режимов синтеза и выращивания монокристаллов новых многокомпонентных фаз и материалов на их основе требует наличия надежных данных по термодинамическим характеристикам соответствующих систем.

Данная работа посвящена изучению твердофазных равновесий в системе Ag-Ge-Se и термодинамических свойств промежуточных фаз методом ЭДС с твердым электролитом  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ , обладающим чистой ионной проводимостью по катиону  $\text{Ag}^+$ .

Для проведения исследований были составлены концентрационные цепи типа



и измерены их ЭДС в интервале температур 300-430К. Правыми электродами служили предварительно синтезированные равновесные сплавы системы Ag-Ge-Se.

На основании данных измерений ЭДС построена диаграмма твердофазных равновесий указанной системы, вычислены парциальные термодинамические функции серебра в сплавах, стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии тройных соединений  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$ :  $\Delta_f G(298\text{K}) = -158,1 \pm 3,1$  кДж·моль<sup>-1</sup>;  $\Delta_f H(298\text{K}) = -153,2 \pm 3,7$  кДж·моль<sup>-1</sup>;  $S^0(298\text{K}) = 260 \pm 8$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup> и  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  (-312,6±3,8; -290,8±7,5; 699±24).

## ТЕЛЛУРИДЫ ТАЛЛИЯ С ЛАНТАНОИДАМИ И НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ФАЗЫ НА ИХ ОСНОВЕ

**Бабанлы М.Б., Имамалиева С.З., Гасанлы Т.М.**

*Бакинский Государственный Университет, Баку, AZ 1148, ул.З.  
Халилова, 23, БГУ, [babanly\\_mb@rambler.ru](mailto:babanly_mb@rambler.ru)*

$Tl_9BiTe_6$  является перспективным матричным соединением для создания новых термоэлектрических материалов. Большое содержание тяжелых атомов таллия и висмута и их статистическое чередование в октаэдрических позициях обеспечивают низкую теплопроводность и высокую термоэлектрическую добротность  $Tl_9BiTe_6$ .

Ранее при изучении систем  $Tl-Ln-Te$  ( $Ln - Ce, Nd, Sm, Gd$ ) нами были обнаружены соединения типа  $Tl_9LnTe_6$  ( $Ce, Nd, Sm, Gd$ ), являющиеся структурными аналогами  $Tl_9BiTe_6$ .

В данной работе исследованы фазовые равновесия в системах  $Tl_5Te_3-Tl_9LnTe_6-Tl_9BiTe_6$ .

Сплавы для проведения исследований синтезировали из соответствующих элементов высокой степени чистоты в вакуумированных ( $\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах и подвергали длительному термическому отжигу (500-1000ч.) при температуре 700 К.

Исследования проводили методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости сплавов и ЭДС концентрационных цепей относительно электродов  $LnTe$  в интервале температур 300-430 К.

Построены ряд вертикальных сечений, изотермические сечения при 750 и 800 К фазовых диаграмм и проекции поверхностей ликвидуса изученных систем. Установлено, что все они характеризуются образованием непрерывных твердых растворов, но не являются квазитройными в силу инконгруэнтного плавления соединений  $Tl_9LnTe_6$ .

На основании данных Т-х-у диаграмм и их изотермических сечений выбраны составы раствор-расплавов и определены температурные режимы для получения монокристаллов твердых растворов заданного состава методом Бриджмена-Стокбаргера.

# КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА БЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ

**Байжуманова Т.С., Тунгатарова С.А., Жумабек М.**

*Институт органического катализа и электрохимии им.  
Д.В.Сокольского, 050010, Казахстан,  
г. Алматы, ул. Кунаева, 142; e-mail: [baizhuma@mail.ru](mailto:baizhuma@mail.ru)*

Представлены результаты исследования 1,0 ат.% Pt-Ru (1:1) катализатора нанесенного на блочные металлические носители в реакции СКО (селективное каталитическое окисление) метана.

Из литературных данных известно, что использование катализаторов в виде металлических сеток, фольги, пластин, пенометалла позволяет значительно улучшить теплопроводность каталитического слоя и одновременно увеличить устойчивость катализаторов к термическим ударам по сравнению с катализаторами на основе керамических носителей. Поэтому одна из задач, поставленных при выполнении работы, состояла в испытании процесса СКО не только на гранулированных [1-2], но и на сотовых блочных носителях.

Нами было проведено испытание металлического блочного носителя с  $\varnothing = 10$  мм,  $h = 20$  мм с нанесением на блок 1,0% Pt : Ru катализатора в процессе СКО метана при варьировании температуры реакции, времени контакта и концентрации исходной реакционной смеси.

Проведено испытание металлического блочного носителя с активной фазой 1,0% Pt-Ru катализатора на носителе в СКО 4,4%  $\text{CH}_4$  : 2,2%  $\text{O}_2$  воздуха : 93,4% Ag при варьировании температуры процесса от 873 до 1173 К,  $V = 2 \cdot 10^4$  ч<sup>-1</sup>,  $\tau = 0,18$  с. Определено, что с повышением температуры увеличиваются все показатели процесса, превращение метана от 25,0 до 90,9%, селективность по  $\text{H}_2$  при всех температурах равна максимальному 100% значению, селективность по СО резко увеличивается от 7,2% при 873 К до 100% уже при 973 К, соответственно соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  изменяется от 27,0 до

оптимального показателя 2,0 при 973 К. Процесс идет без выделения  $\text{CO}_2$ . Таким образом, показано, что оптимальной температурой СКО метана в синтез-газ на металлическом блочном носителе сотовой структуры при  $V = 2 \cdot 10^4 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\tau = 0,18 \text{ с}$  является 1173 К.

Влияние времени контакта на процесс СКО  $\text{CH}_4$  исследовалось при 1173 К на блочном металлическом носителе с активной фазой 1,0% Pt : Ru/2%Ce/( $\theta + \alpha$ ) $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Определено, что при снижении времени контакта с 1,8 до 0,036 с наблюдается уменьшение превращения  $\text{CH}_4$  от максимально 100% значения до 38,6% с сохранением высокой селективности образования  $\text{H}_2$  (100%) без выделения  $\text{CO}_2$ . При  $\tau = 1,8 - 0,18 \text{ с}$  селективность по СО не изменяется и равна 100%, но при дальнейшем уменьшении времени контакта до 0,036 с показатели СО понижаются до 76,4%. Показано, что оптимальным временем контакта для СКО метана в синтез-газ на металлическом блочном носителе на указанном катализаторе является 1,8 - 0,36 с ( $V = 2 - 10^3 \text{ ч}^{-1}$ ).

Нами проведено испытание металлического блочного носителя с активной фазой 1,0% Pt-Ru/2%Ce/( $\theta + \alpha$ ) $\text{Al}_2\text{O}_3$  в СКО метана при сохранении соотношения в исходной реакционной смеси состава  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 : 1$  с варьированием концентраций  $\text{CH}_4 - 4,4, 16,0, 20,0$  и  $34,0, (\%)$  при  $T = 1173 \text{ К}$ ,  $V = 1 \cdot 10^4 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\tau = 0,36 \text{ с}$ . Определено, что с увеличением концентрации исходного метана от 4,4 до 34,0% уменьшается превращение  $\text{CH}_4 - 11,7\%$  с сохранением максимальных 100 % значений по селективности  $\text{H}_2$  и СО. Процесс идет без выделения  $\text{CO}_2$ .

Таким образом, установлено что повышение концентрации исходного метана не дает желательного повышения превращения исходного обогащенного метана, однако при переработке 4,4%  $\text{CH}_4$  показана 100% конверсия метана в синтез-газ с выделением 8,8%  $\text{H}_2$  и 4,4% СО, без следов  $\text{CO}_2$ , с оптимальным соотношением  $\text{H}_2/\text{CO} = 2,0$ .

[1] Досумов К., Попова Н.М., Тунгатарова С.А. Известия НАН РК, 2009, 3, 15-19.

[2] Dosumov K.D., Popova N.M., Baizhumanova T.S., Tungatarova S.A. Petroleum Chemistry, 2010, 50 (6), 455-461.

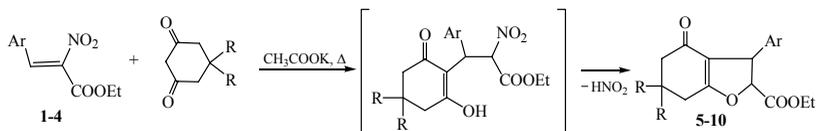
# ЭФИРЫ $\alpha$ -НИТРОКОРИЧНЫХ КИСЛОТ В РЕАКЦИЯХ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ $\beta$ -ДИКЕТОНАМИ

Байчурина Л.В., Семенов М.А., Байчурин Р.И.,  
Абоскалова Н.И., Берестовицкая В.М.

ФГБОУ ВПО «Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена», 191186, Россия,  
г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48; [kohrgpu@yandex.ru](mailto:kohrgpu@yandex.ru)

Эфиры  $\alpha$ -нитрокоричных кислот являются препаративно доступными соединениями и перспективными реагентами для получения  $\alpha$ -аминокислот (фенилаланин) и их модифицированных аналогов, а также различных гетероциклических структур.

С целью изучения особенностей химического поведения эфиров  $\alpha$ -нитрокоричных кислот в реакциях с енолизирующимися СН-кислотами мы исследовали их взаимодействие с циклическими  $\beta$ -дикетонами – дигидрорезорцином и димедоном. Оказалось, что реакции соединений (1-4) с циклогексан-1,3-дионами протекают при нагревании (6 ч) в абсолютном метаноле в присутствии ацетата калия и приводят к замещенным гексагидробензофуранам (5-10). Их образование представляется как результат *one-pot* процесса, включающего нуклеофильное присоединение  $\beta$ -дикетонных по кратной С=С связи  $\alpha$ -нитроакрилатов с последующим внутримолекулярным *O*-алкилированием первоначально возникающих аддуктов (енольная форма).



Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (1), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (2), 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (3), 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (4);

R = H: Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (5), 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (6);

R = CH<sub>3</sub>: Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (7), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (8), 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (9), 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (10)

Строение синтезированных соединений (5-10) установлено на основании анализа их ЯМР <sup>1</sup>H и ИК спектров.

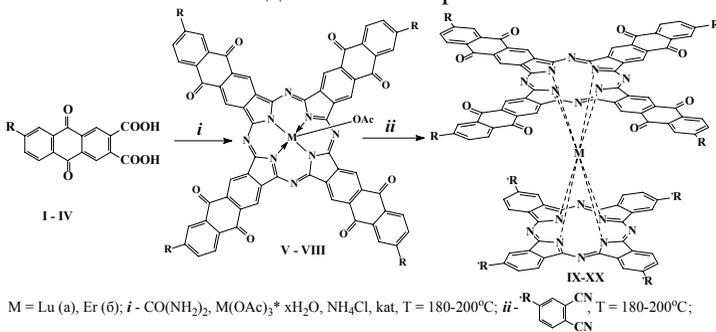
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства Санкт-Петербурга (диплом ПСП № 11036).

# СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ «СЭНДВИЧЕВОГО» ТИПА, СОДЕРЖАЩИХ ТЕТРААНТРАХИНОНПОРФИРАЗИНОВЫЙ И ФТАЛОЦИАНИНОВЫЙ ФРАГМЕНТЫ

**Безрукова М.Н., Борисов А.В.,  
Знойко С.А., Шапошников Г.П.**

*ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-  
технологический университет», НИИ МГЦ, 153000, Россия,  
г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7*

В работе обсуждается синтез и исследование физико-химических свойств металлокомплексов «сэндвичевого» типа, сочетающих фрагменты тетраантрахинонпорфиразина и фталоцианина. На первом этапе взаимодействием замещенных 2,3-дикарбоксиантрахинонов **I-IV** с ацетатами эрбия и лютеция синтезированы соответствующие металлокомплексы **Va,б-VIIIa,б**, из которых затем реакцией с замещенными фталонитрилами при температуре 180-200° С синтезированы целевые комплексы «сэндвичевого» строения.



Идентификацию целевых соединений осуществляли с привлечением данных методов элементного анализа, <sup>1</sup>H ЯМР, ИК и электронной спектроскопии.

Обсуждено влияние строения синтезированных соединений на их спектральные свойства и термическую устойчивость.

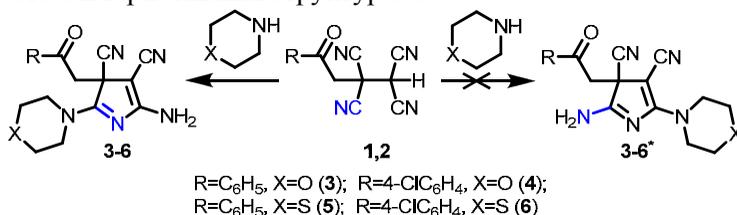
# НОВЫЙ РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ 3*H*-ПИРРОЛОВ

Беликов М.Ю., Ершов О.В.

ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени  
И.Н. Ульянова», 428015, Россия, г. Чебоксары,  
Московский пр., 15; [belikovmil@mail.ru](mailto:belikovmil@mail.ru)

Гетероциклические соединения ряда 3*H*-пиррола являются малоизученными представителями азагетероциклов, что связано с ограниченностью методов их синтеза. Несмотря на малое количество сведений о данных соединениях, для некоторых представителей показана противомикробная и противоопухолевая активность. Таким образом, разработка новых методов их синтеза является актуальной задачей.

Нами предлагается новый подход для построения 3*H*-пиррольного цикла, базирующийся на реакциях вицинальных динитрилов с нуклеофилами. Необходимым структурным критерием является наличие протона в  $\alpha$ -положении к одной из цианогрупп. Для реализации предложенного подхода были использованы 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилы **1,2**, соответствующие данному структурному критерию, в реакциях с вторичными аминами. В результате были синтезированы 5-амино-3-(2-оксоэтил)-3*H*-пиррол-3,4-дикарбонитрилы **3-6**, вместо альтернативных структур **3-6\***.



Таким образом, процесс образования 3*H*-пирролов **3-6** является региоселективным и протекает через начальное задействование  $\beta$ -цианогруппы, вместо альтернативной  $\gamma$ -CN-группы. Строение соединений **3-6** доказано комплексом физико-химических методов, включая РСА.

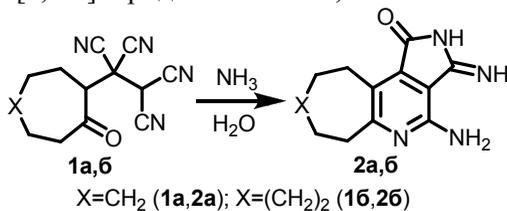
# 4-ОКСОАЛКАН-1,1,2,2-ТЕТРАКАРБОНИТРИЛЫ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРРОЛО[3,4-*d*]ПИРИДИНА

Беликов М.Ю., Ершов О.В.

ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени  
И.Н. Ульянова», 428015, Россия, г. Чебоксары,  
Московский пр., 15; [belikovmil@mail.ru](mailto:belikovmil@mail.ru)

Исследовательский интерес к изучению химических свойств полиэлектрофильных соединений обусловлен возможностью направленного одностадийного превращения таких структур в продукты заданного строения путем осуществления каскадных превращений. Интенсивно развивающимся направлением в данной области является изучение химических свойств полиэлектрофильных 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов, в частности их взаимодействия с N-нуклеофилами.

В ходе проведенного исследования установлено, что тетрацианоэтилированные циклоалканоны **1а,б** претерпевают превращения пяти электрофильных центров (четыре CN-группы и СО-группа) в одну синтетическую стадию под действием водного аммиака при нормальной температуре. Результатом данных процессов является образование 4-амино-3-иминопирроло[3,4-*d*]пиридин-1-онов **2а,б**.



Строение гетероциклов **2а,б** доказано методами ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии и масс-спектрометрии. Необходимо отметить отсутствие сигналов углеродных атомов цианогрупп в ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектрах, а также отсутствие полос поглощения CN-групп в ИК спектрах, что свидетельствует об одностадийной трансформации всех цианогрупп соединений **1а,б**.

## ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КРЕМНИЙПРОИЗВОДНЫХ ДИАЗОЛОВ

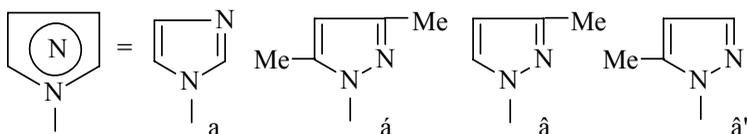
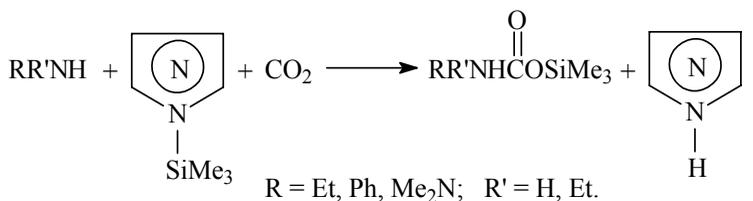
Белова Л.О., Плетнева М.В., Кирилин А.Д.

*ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет  
тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова», 119571,  
Россия, г. Москва, пр. Вернадского, 86; [lya17@mail.ru](mailto:lya17@mail.ru)*

Изучено поведение имидазола, 3,5-диметилпиразола и 3(5)-метилпиразола и их триметилсилильных производных в реакциях N-силоксикарбонилирования и переаминирования.

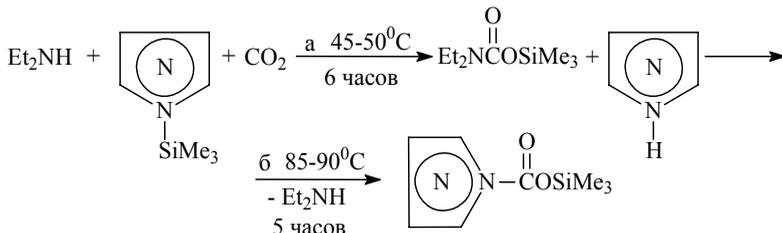
Известно, что N-триметилсилилпроизводные диазолов обладают высокой силилирующей способностью, что позволяет успешно использовать их в качестве силилирующих реагентов в тонком органическом синтезе, часто в тех случаях, когда другие силилирующие реагенты не справляются с задачей. В тоже время установлено, что они не поглощают диоксид углерода, т.е. не вступают в реакцию карбоксилирования.

Сочетание этих двух факторов позволило нам открыть новый N-силоксикарбонилирующий реагент. Оказалось, что пару: N-триметилсилилпроизводное диазола - диоксид углерода можно успешно применять в качестве N-силоксикарбонилирующей смеси при получении O-силилуретанов как аминов, так и из производных гидразина.



Использование этого N-силоксикарбонилирующего реагента приводит к значительному сокращению времени реакции и повышению выхода целевых продуктов.

Осуществленный синтез O-силилуретанов, содержащих диазольные фрагменты, с помощью реакции переаминирования триметилсилилового эфира диэтилкарбаминовой кислоты [1] и обнаружение нового N-силоксикарбонилирующего реагента дали возможность разработать и новый метод получения O-силилуретанов, содержащих диазольные фрагменты, который предполагает осуществление двух последовательных реакций, проходящих в одной реакционной колбе – «Одноколбовый синтез O-силилуретанов» и исключает необходимость выделения промежуточных продуктов.



Сначала с помощью реакции N-силоксикарбонилирования с использованием нового N-силоксикарбонилирующего реагента N-триметилсилильные производные диазола/диоксид углерода получали триметилсилиловый эфир диэтилкарбаминовой кислоты (реакция а).

Затем без разделения полученных продуктов, повышая температуру до 85-90<sup>0</sup>С и постоянно удаляя выделяющийся в ходе реакции диэтиламин, получали с высоким выходом целевые продукты: O-силилуретаны, содержащие диазольные фрагменты (реакция б).

Применение этого метода позволило сократить время синтеза практически в 2.5 раза.

[1] Кирилин А.Д., Белова Л.О., Плетнева М.В. и др. ЖОХ, 2011, 81(7), 1145-1147.

## СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$

**Белова К.Г., Астапова Д.В., Кочетова Н.А.**

*ГОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», 62000, Россия,  
г. Екатеринбург, пр. Мира, 19; [kaji@mail.ru](mailto:kaji@mail.ru)*

В настоящей работе был проведен синтез и изучены свойства сложного оксида  $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ . В литературе имеются сведения о том, что электропроводность данного соединения достаточно высока и во влажной атмосфере возможно проявление протонного переноса. Однако получить однофазный образец сложно из-за низкой температуры разложения ( $\sim 1050^\circ\text{C}$ ).

В связи с этим синтез  $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$  был осуществлен двумя способами: твердофазным методом из исходных веществ  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  при длительном ступенчатом нагревании в интервале температур  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ ; и по растворной глицин-нитратной технологии, обеспечивающей более качественное смешение компонентов и позволяющей снизить максимальную температуру отжига до  $950^\circ\text{C}$  и время термообработки.

Рентгенографически было установлено, что  $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ , полученный по твердофазной технологии, характеризуется тетрагональной симметрией с параметрами:  $a=4.15 \text{ \AA}$ ,  $c=4.01 \text{ \AA}$ , но не является однофазным, содержит небольшое количество примеси  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . В образце, полученном растворным методом, примесных фаз обнаружено не было.

Методом термогравиметрии было установлено, что сложный оксид способен к обратимому взаимодействию с парами воды при температурах  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ .

Исследование электрических свойств было проведено методом импедансной спектроскопии ( $f = 1 \text{ кГц} - 1 \text{ МГц}$ ) в атмосферах различной влажности ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-2} \text{ атм.}$ ) при  $900\text{--}200^\circ\text{C}$ . Было показано, что парциальное давление паров воды значимо влияет на общую электропроводность образца.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №10-03-01149а и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.*

# МАКРОГЕТЕРОЦИКЛЫ С ФРАГМЕНТАМИ АМИНОИМИНА ФЕНИЛИНДАНДИОНА И ДИАМИНАМИ ДИАРИЛЬНОГО РЯДА

Березина Г.Р., Романовская А.О.

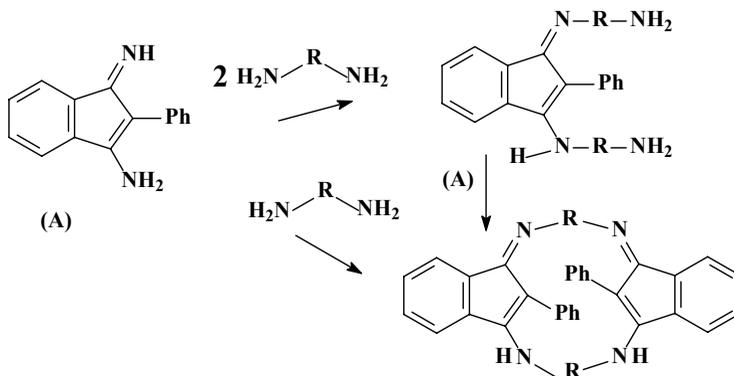
*ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», НИИ макроциклов, 153000, Россия, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7; [berezina@isuct.ru](mailto:berezina@isuct.ru)*

Синтез новых соединений является одним из фундаментальных направлений современной химии. К числу таких соединений можно отнести макрогетероциклы, содержащие в молекуле аминоиминоиндоны.

Аминоиминоиндоны являются химически довольно активными веществами, напоминающими алифатические  $\beta$ -аминовинилкетоны [1]. В этой связи они представляют интерес с теоретической и практической точки зрения. Из них можно получить производные различных классов соединений. Данный класс веществ интересен, особенно, по вопросам цветности, структуры и механизма образования.

Большинство реакций с  $\beta$ -дикетонами осуществляется в присутствии основных катализаторов. В этих случаях реакция протекает либо с образованием переходного комплекса с анионоподобным строением, либо с участием аниона  $\beta$ -дикетонов [1].

Взаимодействием аминоимина 2-фенилиндандиона-1,3 с 4,4'-диамино-2,2'-дисульфокислотой бензидина; 4,4'-диамино-3,3'-дихлорбензидина и 4,4'-диамино-2,2'-динитробензидина синтезированы карбоциклы состава (1:2) и макрогетероциклические соединения симметричного строения соответственно (схема).



R - 2,2'-дисульфокислота дифенила, 3,3'-дихлордифенил,  
2,2'-динитродифенил

Синтезированные соединения представляют собой порошкообразные вещества с различными оттенками красного цвета, не плавящиеся при нагревании до  $350^\circ\text{C}$ , растворимы в органических растворителях различной природы и воде. Идентифицированы данными элементного анализа, электронными спектрами поглощения, инфракрасной и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопией. Для контроля чистоты продуктов реакций использован метод тонкослойной хроматографии на силуфол и метод колоночной хроматографии. Обсуждаются особенности поведения синтезированных соединений в органических растворителях.

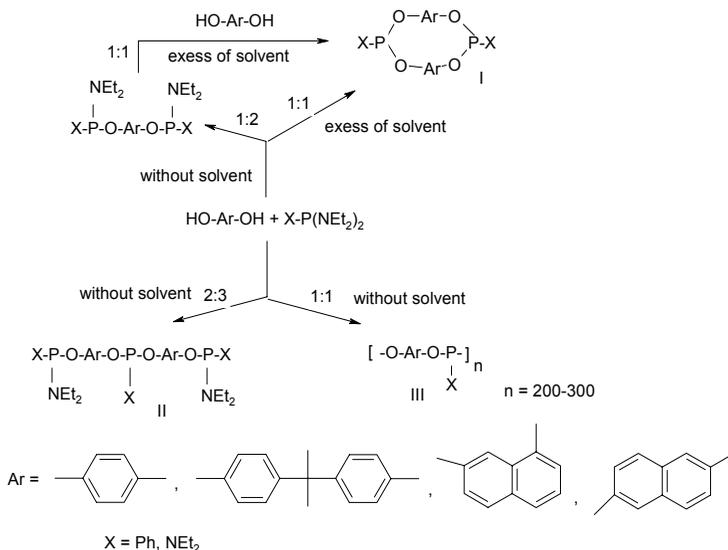
[1] В. Ошкая. 2-Арилиндандионы-1,3 / В кн. Циклические  $\beta$ -дикетоны под ред. Акад. АН Латв. ССР Г. Ванага / Изд-во Латв. ССР. Рига, 1961. С. 105-122.

# СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕАКЦИЙ КОНДЕНСАЦИИ 2-Х АТОМНЫХ ФЕНОЛОВ С АМИДАМИ КИСЛОТ ТРЁХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

**Блохин Ю.И., Корнилов К.Н., Акилин А.В., Осипова Ю.В.,  
Багаутдинов А.М., Табардак М.В.,  
Любимов И.А., Абрамов И.А.**

*ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет технологий и управления им.К.Г.Разумовского», 109004, Россия,  
г.Москва, ул.Николаямская, 30; [orgchem@mgtu.ru](mailto:orgchem@mgtu.ru)*

Исследованное нами фосфорилирование двухатомных фенолов амидами кислот трёхвалентного фосфора показало, что эти реакции обладают широкими синтетическими возможностями. Так, в частности, в зависимости от соотношения исходных реагентов и условий реакции фосфорилирования образуются разные по структуре продукты конденсации:



## Схема конденсации двухатомных фенолов с амидами кислот трёхвалентного фосфора

Индивидуальность и строение полученных продуктов подтверждается данными ИК-, ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P

спектроскопии масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа (РСА). Показано, что соединения типа I-III вступают в комплексообразование с солями одновалентной меди (M).

При этом установлено, что соединения макроциклического строения - I (L) образуют металлокомплексы, при эквимолекулярном соотношении M:L, в которых координация металла осуществляется одновременно по обоим атомам фосфора макроцикла. Этот факт подтверждается методом спектроскопии ЯМР<sup>31</sup>P и масс-спектрометрии.

Олигомерные продукты конденсации – II (L) вступают в комплексообразование с галогенидами Cu (I) при разных соотношениях L:M (соответственно, 1:1, 1:2, 1:3). Исследования показали, что при координации металла по атому фосфора природа заместителя у фосфорного центра в тридентатных фосфор(III)ареновых системах не является определяющим фактором последовательности координирования их с металлом. Очевидно, эта последовательность определяется самим металлом. Координация меди по атому фосфора подтверждается данными ИК-спектроскопии: характерное поглощение 320-350 см<sup>-1</sup> – валентные колебания связи Cu-P, а также спектроскопии ЯМР<sup>31</sup>P: в спектрах комплексов по сравнению со спектрами лигандов (L) имеется явно выраженный сильнополюсный координационный сдвиг (- $\Delta\delta_p$ ).

Полимерные продукты конденсации – III (L) координируются с Cu(I), образуя полимерные металлокомплексы. Методом спектроскопии ЯМР<sup>31</sup>P найдено, что медь в данном случае также координируется по атому фосфора, т.к. наблюдается сильнополюсный координационный сдвиг (- $\Delta\delta_p$ ). Причём величина этого сдвига находится в зависимости от электроноакцепторных свойств галогена (I < Br < Cl), типа заместителя при атоме фосфора – X (Ph, NEt<sub>2</sub>) и строения аренового фрагмента – Ar, изменяющегося от моноядерного к биядерному с изолированными и конденсированными бензольными кольцами.

Выявлено, что полученные металлокомплексы проявляют высокую каталитическую активность в реакциях переноса водорода, в частности, превращения четыреххлористого углерода в хлороформ.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-(3-ЭТОКСИПРОПИЛ)-5-АРИЛ-4-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-3-ГИДРОКСИ-3-ПИРРОЛИН-2-ОНОВ С П-ХЛОРАНИЛИНОМ

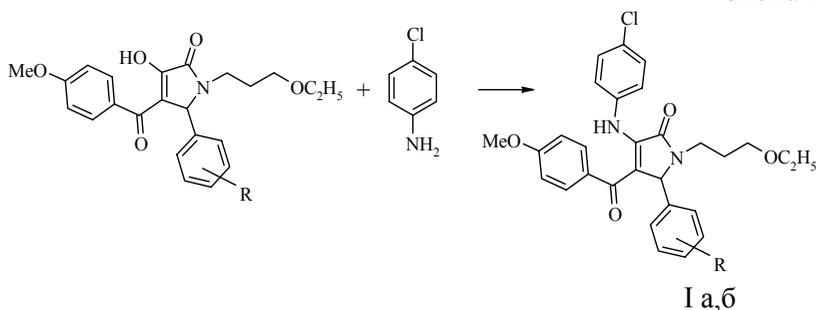
Бобылева А.А., Гейн В.Л., Левандовская Е.Б., Вахрин М.И.

ГБОУ ВПО «Пермская государственная фармацевтическая академия Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации», 614000, Россия, г. Пермь, ул. Полевая, д.2; [aleksa.gagarina@yandex.ru](mailto:aleksa.gagarina@yandex.ru)

По данным литературы пирролин-2,3-дионы с алкоксиалкильным заместителем в положении 1 гетероцикла являются малотоксичными соединениями и обладают различными видами биологической активности, а также легко вступают во взаимодействие с различными моноклеофильными реагентами [1].

Нами установлено, что при кипячении синтезированных нами ранее по известной методике [2] 1-(3-этоксипропил)-5-арил-4-(4-метоксифенил)-3-гидрокси-3-пирролин-2-онов с п-хлоранилином в ледяной уксусной кислоте в течение 4-5 часов образуются соответствующие 1-(3-этоксипропил)-4-(4-метоксибензоил)-5-арил-3-(4-хлорфениламино)-3-пирролин-2-оны (I а,б) (схема 1).

Схема 1



R = 4-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (I а), 2,4-Cl (I б)

Продукты реакции (I а,б) представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворимые в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, этиловом спирте и не растворимые в воде.

В ИК спектре соединения (I а) наблюдаются полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями лактамной карбонильной группы при  $1690\text{ см}^{-1}$ , кетонной карбонильной группы при  $1625\text{ см}^{-1}$  и полоса поглощения вторичной аминогруппы  $3160\text{ см}^{-1}$ .

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединений (I а,б), присутствуют сигналы ароматических протонов в области 6,69-7,58 м.д., синглет протона вторичной аминогруппы в области 8,77-8,97 м.д., синглет метинового протона при  $\text{C}^5$  в области 5,55-5,78 м.д., два мультиплета протонов метиленовой группы в положении 1 этоксипропильного остатка при 2,78-2,81 м.д. ( $\text{C}^1\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ ) и 3,51-3,61 м.д. ( $\text{C}^1\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ ), триплет двух протонов метиленовой группы в положении 3 и мультиплет двух протонов метиленовой группы в положении 2 алифатической цепи при 3,19-3,31 м.д. и 1,64-1,68 м.д., соответственно, синглет трех протонов метоксигруппы в области 3,61-3,72 м.д., триплет и квадруплет протонов этоксигруппы алифатической цепи в областях 1,04-1,08 м.д. и 3,29-3,34 м.д., соответственно, а также триплет и квадруплет протонов этоксигруппы ароматического кольца (II а) в областях 1,24 м.д. и 3,91 м.д., соответственно.

В масс-спектре соединения (I а) присутствует пик молекулярного иона с  $m/z$  (%) 549 (2,48)  $[\text{M}]^+$ , а также пики фрагментарных ионов с  $m/z$  (%) 413 (8,35)  $[\text{M} - \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}=\text{O} - \text{H}]^+$ , 135 (100)  $[\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}=\text{O}]^+$ , 120 (4,09)  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4 - \text{H}]^+$ , 77 (20,66)  $[\text{Ph}]^+$ .

Кроме того, полученные соединения (I а,б) не дают характерного вишневого окрашивания со спиртовым раствором хлорида железа (III), что наряду со спектральными данными подтверждает указанную структуру.

[1] В.Л. Гейн, В.Н. Вычегжанина, Е.Б. Левандовская и др. Синтез, антибактериальная и анальгетическая активность 5-арил-4-ацил-3-гидрокси-1-(2,2-диметоксиэтил)-3-пирролин-2-онов/Хим.-фарм. журн. 2010. №44(7). С.30-33.

[2] Гейн В.Л. Тетрагидропиррол- и тетрагидрофуран-2,3-дионы, Пермь (2004).

# ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И d-МЕТАЛЛОВ

**Бричков А.С., Бричкова В.Ю., Козик В.В.**

*ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», 634050, Россия, г. Томск,  
пр. Ленина, 36, anton\_br@rambler.ru*

Разработка портативных сигнализаторов и анализаторов газов необходима для повышения безопасности проведения работ по добыче полезных ископаемых и улучшения контроля за наличием отравляющих и взрывоопасных газов в атмосфере, как промышленных предприятий, так и в быту. Отсутствие надежных и экономичных сенсоров сдерживает разработку мобильной аппаратуры контроля и анализа различных газовых сред. В связи с этим, целью работы являлся синтез тонких пленок состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Fe, Co, Ni) в качестве основы газочувствительных элементов и исследование их сенсорных свойств.

Пленки двойных оксидов кремния и d-металлов синтезировали по золь-гель технологии из пленкообразующих растворов на основе тетраэтоксисилана, этилового спирта, воды, соляной кислоты и соли соответствующего металла. Для исследования сенсорных свойств тонкие пленки получали на поверхности рабочего элемента сенсора, изготовленного в лаборатории физики полупроводниковых приборов ОСП «СФТИ ТГУ». Газочувствительные свойства пленок исследовали в режиме постоянного нагрева и при термоциклировании в специально изготовленных камерах с использованием электронных устройств, управляемых с помощью персонального компьютера [1].

За адсорбционный отклик принимали относительное изменение сопротивления  $\Delta R_c/R_0$ , где  $R_0$ ,  $R_c$  – сопротивление сенсоров в чистом воздухе и газовой смеси, соответственно,  $\Delta R_c = R_c - R_0$ .

Показано, что пленки  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  проявляют заметную чувствительность по отношению к аммиаку и угарному газу (табл. 1), что объясняется относительно более высокой концентрацией на их поверхности апротонных кислотных центров.

Таблица 1 – Газовая чувствительность пленок состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Fe, Co, Ni) с концентрацией  $\text{M}_x\text{O}_y$ , 30 мас. %

Газ	Содержание газа, г/м <sup>3</sup>	Адсорбционный отклик пленок $\Delta R_c/R_0$ , отн. ед.		
		$\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$	$\text{SiO}_2\text{-NiO}$
$\text{CH}_4$	28	-0,49	0,20	0,57
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	48	-0,73	1,38	0,98
CO	1,5	-0,92	–	0,24
$\text{H}_2$	0,11	–	4,80	1,9
$\text{NH}_3$	0,06	-0,68	–	–

Установлено, что пленки  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$  обладают высокой чувствительностью по отношению к метану, бутану и водороду, что обусловлено их высокой удельной поверхностью, а также развитой структурой стабилизированных в нанокристаллическом состоянии оксидов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{NiO}$ . Оксиды металлов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{NiO}$  проявляют значительно более низкую чувствительность по отношению к рассматриваемым газам (рис. 1).

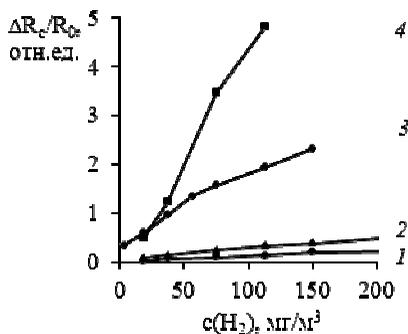


Рис. 1 – Концентрационные зависимости адсорбционного отклика пленок на воздействие водорода:  
1 –  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; 2 –  $\text{NiO}$ ; 3 –  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ ; 4 –  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$

[1] Замятин Н.В., Севастьянов Е.Ю. Доклады ТУСУРа. Управление, Вычислительная техника и информатика, 2010, №1 (21), 207-212.

## СИНТЕЗ ДИМЕРОВ ЦИКЛОГЕКСЕНА В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТОВ

**Бубённов С.В., Низаметдинова Э.Р., Григорьева Н.Г.**

*Институт нефтехимии и катализа Российской Академии наук,  
450067, Российская Федерация, Республика Башкортостан,  
г. Уфа, ул. Проспект Октября, 141, тел./факс (347) 284-27-50;  
[ink@anrb.ru](mailto:ink@anrb.ru)*

*ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной  
технический университет», 450062, Российская Федерация,  
Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел.  
(347) 228-22-11, 228-22-00; [elza-xb06@mail.ru](mailto:elza-xb06@mail.ru)*

Известные способы получения олигомеров циклических олефинов, например циклогексена, базируются на использовании традиционных кислотных катализаторов, (минеральные и органические кислоты, комплексы хлорид алюминия, фторида бора), а также металлоорганических соединений [1-3]. Более актуальными в настоящее время является использование экологически безопасных гетерогенных катализаторов, позволяющих проводить реакции с меньшим количеством стадий.

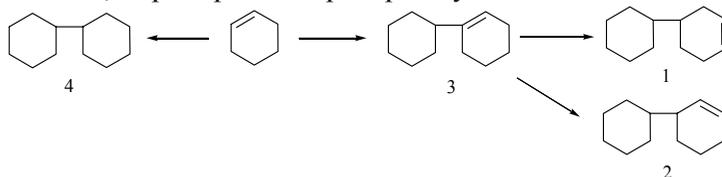
С целью разработки гетерогенно-каталитических способов нами исследована реакция олигомеризации циклогексена в присутствии цеолитов различного структурного типа: Y, Beta и ZSM-12 в H-форме.

Реакцию проводили в автоклаве при 80-200°C, количество катализатора варьировали от 10 до 100% мас. на исходный олефин.

Установлено, что циклогексен в присутствии цеолитных катализаторов превращается, в основном, в димеры (87,4-100%), среди которых при 80-150°C преобладает 1,1'-би(циклогексан)-1-ен (3, рис. 1). Наиболее селективно димер 3 образуется на цеолите HZSM-12, где селективность образования димера достигает 100% при 120 °C, 10-20% масс. катализатора. В тех же условиях на цеолите HY и HBeta селективность образования димера 3 ниже (75-82% и 93-95%, соответственно).

В присутствии цеолитов  $\gamma$  и Beta в составе димеров идентифицированы: 1,1'-би(циклогексан)-2-ен (1), 1,1'-би(циклогексан)-3-ен (2) и бициклогексан (4). Образование насыщенного димера объясняется протеканием реакции переноса водорода.

Изучено влияние условий реакции на состав продуктов синтеза димеров циклогексена. Установлено, что с увеличением температуры проведения синтеза выход димеров циклогексена уменьшается, а тримеров и тетрамеров - увеличивается.



**Рис. 1. Схема образования димеров циклогексена**

[1] Jenkins G.N., Roberts S.M., Turner N.J., Recent Uses of Oxidoreductase Enzymes, Department of Chemistry, University of Exeter, Stocker Road, Exeter, Devon, UK, EX4 4QD.,1995. <http://www.ch.ic.ac.uk/ectoc/papers/04/4-Oxidoreductases.html>.

[2] H.Geoff Davies, Dawson M.J., Lawrence G.C., Mayall J., Noble D., Stanley M.R., Turner M.K., Wall W.F., Microbial hydroxylation of cyclohexylcyclohexane: Synthesis of an analogue of leukotriene B<sub>3</sub>. Tetrahedron Letters., 1986, 27 (9), 1089-1092.

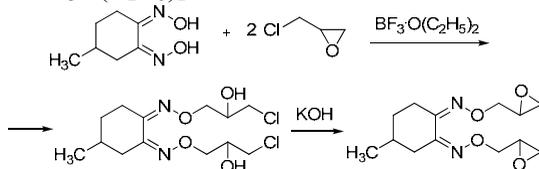
[3] R. Kawa, A. Ansmann, Prinz D., Both S., Oil bodies for cosmetic compositions containing cyclohexyl cyclohexane, Пат. № 7,572,435 США, МПК А61Q 5/00 // Cognis IP Management GmbH, №10/507,674, заявл. 6.03.2003, опубл. 11.08.2009.

## СИНТЕЗ ЭПОКСИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ 4-МЕТИЛ-1,2-ЦИКЛОГЕКСАНДИОНДИОКСИМА

Будагова Р.Н., Зейналов С.Б., Касумова Н.А., Гусейнов Э.Р.

*Институт Химических Проблем им. академика М.Ф. Нагиева  
Национальной Академии Наук Азербайджана, AZ 1143, Баку,  
пр. Г.Джавида-29, e-mail: [chem@science.az](mailto:chem@science.az)*

Эпоксидные соединения обладают комплексом полезных свойств, успешно применяются в качестве стабилизаторов, пластификаторов, смазочных средств и средств для крашения. Ранее были получены эпоксиэфиры на основе оксимов [1,2]. Продолжая исследования в этом направлении, были синтезированы эпоксиэфиры на основе 4-метил-1,2-циклогександиондиоксиима с эпихлоргидрином (ЭХГ) в присутствии  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  по схеме:



Во второй стадии реакции полученные хлоргидрины оксимов под действием щелочи едкого калия переводили дегидрохлорированием в эпоксиэфиры. Регулируя процесс варьированием исходных компонентов, были получены моно- и диэпоксиэфиры. Реакция конденсации ЭХГ с диоксимом проводили в среде серного эфира при катализе  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  в количестве 0,01% по отношению к ЭХГ, при температуре 30-35<sup>0</sup>С в течение 5-6 ч. Состав и структура полученных моно- и диэпоксиэфиров были доказаны ЯМР- и ИК-спектроскопией, а чистота-ГЖХ анализом, были определены эпоксидные числа соединений. Полученные эпоксидные соединения могут быть использованы в качестве синтетических волокон в текстильной промышленности.

[1] Budaqova R.N. 48<sup>th</sup> Meeting of the Serbian Chemical Society. 2010. 245-247

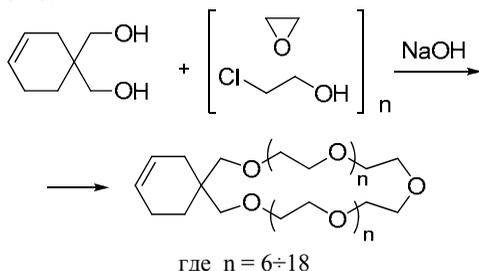
[2] Budaqova R.N., Zeynalov S.B. 25<sup>th</sup> National Chem. Congress. Turkey. 2011. 335.

## СИНТЕЗ 1,1-БИС(ОКСИМЕТИЛ)-3-ЦИКЛОГЕКСЕН-18-КРАУН-6 ЭФИРОВ

Будагова Р.Н., Насири Ф.М., Абдуллаева М.И.,  
Садыхова Г.К., Гусейнов Э.Р.

*Институт Химических Проблем им. академика М.Ф. Нагиева  
Национальной Академии Наук Азербайджана, AZ 1143,  
Баку, пр.Г.Джавида-29, e-mail: [chem@science.az](mailto:chem@science.az)*

Краун-эфиры являются перспективными и эффективными экстрагентами металлов. Ранее нами были получены макроциклические соединения на основе кетонов и диоксимов [1,2]. Продолжая исследования в этом направлении, был разработан способ получения новых краун-эфиров реакцией поликонденсации 1,1-бис-(оксиметил)-3-циклогексендиола с этиленхлоргидрином или оксидом этилена в присутствии щелочи по схеме:



Реакцию проводили в среде диэтилового эфира при температуре 25-30<sup>0</sup>С и постоянном добавлении избытка оксида этилена или этиленхлоргидрина. Продолжительность реакции 10-12 часов. Выход целевых продуктов составляет 78-80%. Синтезированные краун-эфиры проявляют выраженную способность к комплексообразованию и показывают высокоселективную избирательность при экстракции металлов.

[1] Зейналов С.Б. Деп.рук.в ВИНТИ. 03.07.2008. №575 В. 2008

[2] Будагова Р.Н., Зейналов С.Б., Касумова Н.А и др. XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 2011. 484.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ДИКЛОФЕНАКА НАТРИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Бычкова С.А., Катровцева А.В., Козловский Е.В.\*

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7,  
[bychkova\\_sv@mail.ru](mailto:bychkova_sv@mail.ru)

\* ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный университет», г. Иваново, ул. Ермака, 39, [ev-koz@yandex.ru](mailto:ev-koz@yandex.ru)

Диклофенак натрия является лекарственным соединением, принадлежащим к группе нестероидных противовоспалительных средств, широко применяющихся в медицинской практике, поэтому изучение его кислотных и комплексобразующих свойств в водных растворах представляет практический и теоретический интерес.

В данной работе спектрофотометрическим методом изучены кислотные свойства диклофенака натрия (NaL) при ионной силе  $I \sim 0$  и  $I=0,1$  ( $KNO_3$ ) и комнатной температуре.

В работе использовали спектрофотометр СФ-104 (Аквилон, Россия). Измерения оптической плотности проводили в течение 1-го - 2-х часов после приготовления растворов. Исследуемая область рН составляла от 7,0 до 2,5. При увеличении кислотности раствора сдвига максимума полосы поглощения ( $\lambda^{max}=275nm$ ) не происходило, но наблюдалось уменьшение оптической плотности. Путём компьютерной обработки экспериментальных данных по программе «FTMT» найдена константа протонирования аниона диклофенака (таблица).

Таблица . LgK равновесия реакции  $H^+ + L^- = HL$

I	$C_L$	lgK
0	$5 \cdot 10^{-5}$	$4,28 \pm 0,25$
0,1	$5 \cdot 10^{-5}$	$3,94 \pm 0,15$

Пересчитанное с  $I=0,1$  по уравнению Дэвис значение  $lgK^0$  составило 4,17, что согласуется с экспериментальными данными, выполненными без поддержания ионной силы.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ IA, IIA ГРУПП С $\gamma$ – БУТИРОЛАКТАМОМ (БЛ)

**Ванина Г.Е., Венсковский Н.У.**

*Пензенский государственный университет, 440026, Россия, г.  
Пенза, ул.Красная, 40. gvanina@yandex.ru*

Лактамы - циклические амиды карбоновых кислот – являются биологически активными веществами. Они представляют значительный интерес как лиганды, так как содержат несколько донорных атомов, способных к координации атомами металлов. Установлена физиологическая активность лактамов и их производных: пестицидная активность (применение в качестве гербицидов, регуляторов роста, фунгицидов, бактерицидов и инсектицидов), фармакологическая активность (применение в качестве антибиотиков, антибактериальных средств, анальгетиков, анестетиков и антидепрессантов). Известно о применении комплексных соединений лактамов в качестве ускорителей отверждения эпоксидных смол. Особенный интерес в координационной химии представляют комплексные соединения s – металлов, так как ионы щелочных и щёлочноземельных металлов обеспечивают многие жизненно важные процессы.

$\gamma$  – бутиролактамы (пирролидон-2) – бесцветное вещество с температурой плавления 24,6 °С, температурой кипения 245 °С, хорошо растворимое в воде, этаноле и других органических растворителях.

Нами были получены и исследованы комплексные соединения хлоридов металлов IA, IIA групп с  $\gamma$  – бутиролактамом (БЛ) состава  $\text{LiCl} \cdot \text{БЛ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl} \cdot \text{БЛ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl} \cdot \text{БЛ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RbCl} \cdot \text{БЛ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{БЛ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{БЛ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{БЛ} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{БЛ} \cdot \text{H}_2\text{O}$  [1]. Индивидуальность полученных соединений была подтверждена методами рентгенофазового и кристаллооптического анализов. Все полученные соединения являются однофазными, кристаллическими, белыми веществами. Большинство

комплексов принадлежит моноклинной сингонии. Состав полученных соединений был установлен химическим анализом.

Результаты термогравиметрического метода анализа выявили для полученных соединений несколько схем термоллиза:

- 1) плавление – дегидратация – разложение органической части – плавление хлорида металла;
- 2) дегидратация – разложение органической части – плавление хлорида металла;
- 3) дегидратация и разложение органической части – плавление хлорида металла.

В процессе термоллиза не выявлено образования устойчивых промежуточных продуктов. Различные схемы термоллиза свидетельствуют о различной природе молекул воды, входящей в состав комплексов. Разложение органической части характеризуется наиболее высокими температурами для литиевых, магниевых и кальциевых комплексов.

На основании ИК-спектров сделано заключение о наличии и характере координации ионами металлов лиганда [2]. Во всех синтезированных комплексах амид координируется через атом кислорода карбонильной группы, что подтверждается понижением частоты валентных колебаний  $\nu(\text{CO})$ , повышением частоты валентных колебаний  $\nu(\text{CN})$  и  $\nu(\text{NH})$ , повышением частоты деформационных колебаний  $\delta(\text{NCO})$  по сравнению с ИК-спектрами некоординированных лигандов.  $\gamma$  – бутиролактамы является монодентатным нейтральным лигандом.

[1] Ванина Г.Е. Синтез и физико – химическое исследование комплексных соединений хлоридов металлов IA, ПА групп с некоторыми амидами//Дисс...канд. хим. наук - М.: Российский университет дружбы народов, 2003. 133с.

[2] Ванина Г.Е., Венсковский Н.У., Долганёв В.П. ИК – спектроскопическое исследование координационных соединений хлоридов металлов IA, ПА групп с амидами ( $\epsilon$ -капролактамом, пирролидоном, диметилмочевиной). – Минск, сб. материалов XII Всесоюзного совещания «Применение колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений», 20-22 сентября, 1989г.

## К СИНТЕЗУ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ТИАДИЗОЛЬНОГО РЯДА

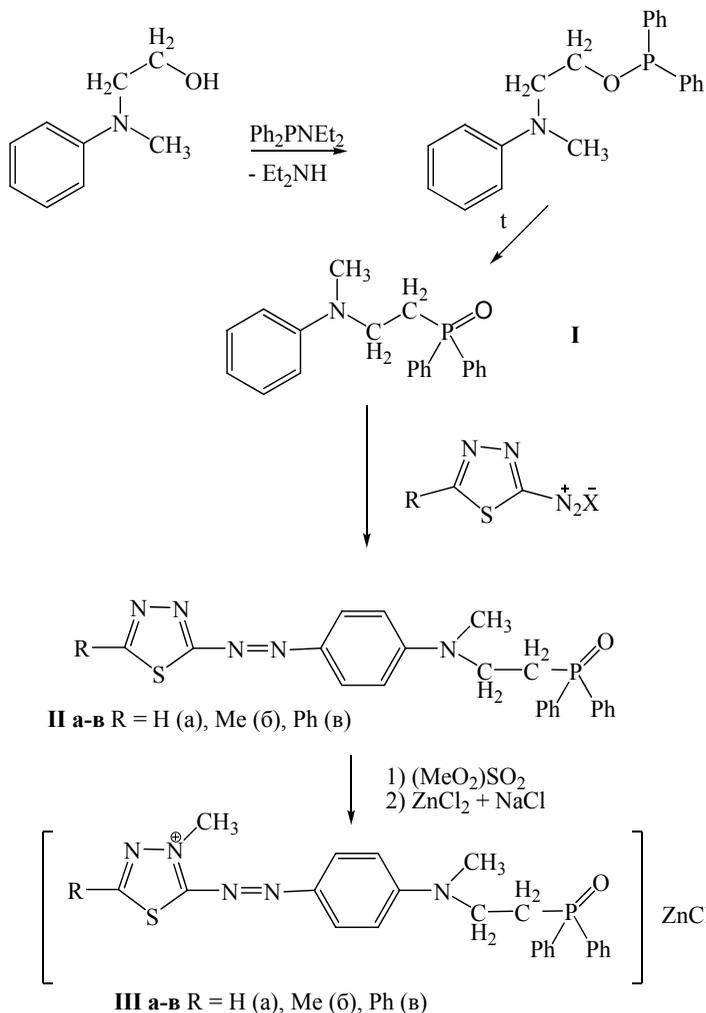
Васильева Т.В., Осипова М.П., Лещинский Д.И.

ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», 428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр., 15; [tava25@mail.ru](mailto:tava25@mail.ru)

В продолжение работ по фосфорсодержащим промежуточным продуктам и красителям [1] нами разработаны новые фосфорсодержащие катионные азокрасители на основе 2-амино-1,3,4-тиадиазолов. Гетероциклические катионные красители за счет присутствия кватернизованного азота, проявляющего мощное хромофорное действие, обладают хорошей растворимостью в воде, способны к образованию светопрочных и ярких окрасок на акрилонитрильном и других синтетических волокнах

Для синтеза азосоставляющей осуществлено фосфорилирование N-метил-N-2-гидроксиэтиланилина диэтиламидом дифенилфосфинистой кислоты. Промежуточный фосфинит при нагревании изомеризуется в кристаллический 2-(N-метил-N-фениламино)этилдифенилфосфиноксид (I). Необходимые для солей диазония гетериламины получены двумя методами: незамещенный и 2-амино-5-метил-1,3,4-тиадиазолы – дегидратирующей циклизацией формил- и ацетилсемикарбазидов в концентрированной серной кислоте, 2-амино-5-фенил-1,3,4-тиадиазол – окислительной циклизацией тиосемикарбазона бензальдегида в водно-спиртовом растворе хлорида трёхвалентного железа.

Сочетание солей тиадиазолилдиазония с азосоставляющей амминного типа (I) в слабокислой среде приводит к образованию дисперсных моноазокрасителей (II) желто-оранжевого цвета, последующим алкилированием которых диметилсульфатом получены фосфорсодержащие катионные красители в виде хлорцинкатов (III) сине-фиолетового цвета по общей схеме:



Катионные красители (**III**) в отличие от плохо растворимых дисперсных красителей (**II**) способны к химическому взаимодействию с нуклеофильными центрами волокна с образованием химических связей, что обеспечивает прочность окраски к механическим и световым воздействиям.

[1] Васильева Т.В., Осипова М.П., Кормачев В.В. ЖОХ, 1997, 67, 384-388

## КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КАОЛИНОВОГО И НЕФЕЛИНОВОГО СЫРЬЯ ХЛОРНЫМ СПОСОБОМ

**Ветчинкина Т.Н., Лайнер Ю.А.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва,  
Ленинский пр., 49; [tvetchinkina@yandex.ru](mailto:tvetchinkina@yandex.ru)*

Хлорный способ производства алюминия направлен на решение двух основных проблем: расширение сырьевой базы и создание эффективной энергосберегающей технологии. Сырьем для получения хлорида алюминия могут служить бокситы, каолины, глины, нефелины, отходы угледобычи и углеобогащения, сланцы и др. Нефелины – один из наиболее перспективных видов небокситового алюминийсодержащего сырья. Непосредственное хлорирование нефелина неэффективно. Предложено хлорировать, так называемый, черновой глинозем, содержащий примеси оксида кремния. В этом случае для получения хлорида алюминия используется более дешевый глинозем, не прошедший соответствующей очистки. Содержание в нем оксида кремния в составе алюмосиликата натрия в количестве 2,0-2,5%, как было установлено, активируют оксид алюминия и делает его технологичным в процессе хлорирования. Предложенный щелочно-хлорный способ переработки нефелинового концентрата Кольского полуострова предусматривает спекание нефелина с известняком по обычной щелочной технологии. Образующийся при выщелачивании спека белитовый шлам после промывки поступает на получение цемента, а необескремненный алюминатный раствор подвергается карбонизации при 40<sup>0</sup>С с выделением гидроксида алюминия, содержащего 2,0-2,5% гидроалюмосиликата натрия. Содовые растворы, образующиеся при карбонизации, направляются на получение соды, поташа и галлия, а гидроксид алюминия прокаливается при 700<sup>0</sup>С с получением черного глинозема, хлорирование которого проводится в печах кипящего слоя при

800-900<sup>0</sup>С в присутствии восстановителя – нефтяного кокса. Образующиеся хлориды конденсируются в расплаве солей при 180-200<sup>0</sup>С и после очистки от примесей направляется на электролиз. Хлор, образующийся при электролизе хлорида алюминия, возвращается на хлорирование. Тетрахлорид кремния, отделенный от хлоридов алюминия и железа, является товарным продуктом.

В качестве каолинового сырья использовались отходы угледобычи и углеобогащения с углеразреза «Богатырь». Минеральный состав отходов представлен, в %: 83-85 каолинитом, 10-12 кварцем, 1,0-1.5 сидеритом, 0,2-2,0 пиритом и 1-3 альбитом и кальцитом. Количество восстановителя, равномерно распределенного во всем объеме углистой породы и необходимым для хлорирования, изменялось от 14 до 26% путем подбора образцов. Увеличение количества восстановителя от 80 до 160% к стехиометрии образования хлоридов алюминия, кремния и железа приводит к возрастанию их степени хлорирования. Однако, при получении хлорида алюминия практический интерес представляют условия преимущественного хлорирования оксида алюминия углистой породы. С целью получения черного глинозема проводили кислотное обогащение породы. Оптимальная концентрация кислот была определена для H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 26%, HCl – 20%, HNO<sub>3</sub> – 40%. После разделения твердой и жидких фаз пульпы, упарки маточного раствора с последующей кристаллизацией были выделены соответствующие кристаллогидраты, которые подвергались термическому разложению при температурах 800-1000<sup>0</sup>С. Полученный черновой глинозем, содержащий примесей, %: 1,0-4,0 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и до 1,0 SiO<sub>2</sub> направляется на хлорирование при 800-900<sup>0</sup>С в присутствии восстановителя – нефтяного кокса. Предложенные технологические схемы кислотно-хлорного способа получения алюминия из минеральной части углей месторождения «Богатырь» с предварительным серно-, соляно- и азотнокислотным обогащением позволяют уже на первом этапе вывести из процесса хлорирования оксид кремния и направить его на производства цемента.

# ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЕСКАЛЬЦИЕВОГО СВЯЗУЮЩЕГО

**Ветчинкина Т.Н., Лайнер Ю.А.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва,  
Ленинский пр., 49; [tvetchinkina@yandex.ru](mailto:tvetchinkina@yandex.ru)*

В различных отраслях народного хозяйства применяются современные тепловые агрегаты с огнеупорными покрытиями, которые работают в агрессивных средах и в сложных температурных условиях. Поэтому происходит сравнительно быстрый их выход из строя. Увеличение сроков эксплуатации может быть достигнуто за счет добавок, позволяющих снизить температуру обжига огнеупорных изделий и интенсифицировать процесс спекания. За рубежом компания «Almatis» разработала семейство бескальциевых глиноземных связующих марки «Alphabond». К числу инновационных разработок этой фирмы относится реактивный глинозем, который дает возможность изготавливать прочные термостойкие огнеупоры с содержанием оксида алюминия более 99,5%. Применение связующих из серии «Alphabond» позволяет регулировать термическую стойкость корундовых огнеупоров.

Задача наших исследований состояла в разработке способа производства нового типа нанодисперсного бескальциевого алюмосиликатного связующего, представляющего собой аморфную переходную  $\rho$  ( $\rho_0$ )- мезофазу глинозема с высокой удельной площадью поверхности (200-270 м<sup>2</sup>/г), которая может быть достигнута при «ударном» тепловом воздействии. Это связующее позволяет успешно решить проблему по созданию изделий работающих длительное время в восстановительной атмосфере и высокотемпературных агрессивных средах. Выполнены исследования по получению огнеупорного связующего с использованием отечественного гидроксида

алюминия, имеющего минимальное количество примесей. Эффективность применения гидроксида алюминия зависит от способа получения и вида исходного сырья. Для исследований были взяты три вида гидроксида алюминия: первый (образец-1) - получен на ОАО «Бокситогорский глинозем» при переработке бокситов способом спекания, при котором из алюминатных растворов выделяют гидроксид методом карбонизации; второй (образец-2) - получен способом Байера, исходным сырьем которого также являются бокситы, но из алюминатных растворов гидроксид алюминия выделяют методом декомпозиции; третий (образец-3) – получен на ОАО «Ачинский глиноземный комбинат» при переработке нефелина способом спекания, при котором из алюминатных растворов выделяют гидроксид алюминия методом карбонизации. На основании анализа отснятых термограмм была определена длительность и температура «ударного» теплового воздействия на образцы гидроксида. В результате «ударной» дегидроксиляции получены образцы с высокоразвитой удельной поверхностью до  $283 \text{ м}^2/\text{г}$  и низкотемпературными структурными модификациями  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\eta$ -,  $\nu$ -,  $\chi$ -,  $\nu$ -,  $\theta$ -,  $\rho$ -,  $\delta$  . В чистом виде переходную  $\rho$  ( $\rho_0$ )- мезофазу глинозема выделить не удалось.

Окончательно подбирали температуру и длительность термообработки для каждого вида гидроксида алюминия индивидуально, т.к. состав структурных составляющих, величина удельной поверхности, крупность частиц зависят от способа и вида сырья, из которого получают  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Выполнены исследования процесса дегидроксиляции гидроксида алюминия (трех видов) в условиях пониженного давления. Определен фазовый состав продуктов дегидроксиляции  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Показано, что при «ударной» тепловой нагрузке при  $600^\circ\text{C}$  и разрежении  $0,1 \text{ кг}/\text{см}^2$  получаем продукт наиболее близкий по фазовому составу к «Alphabond».

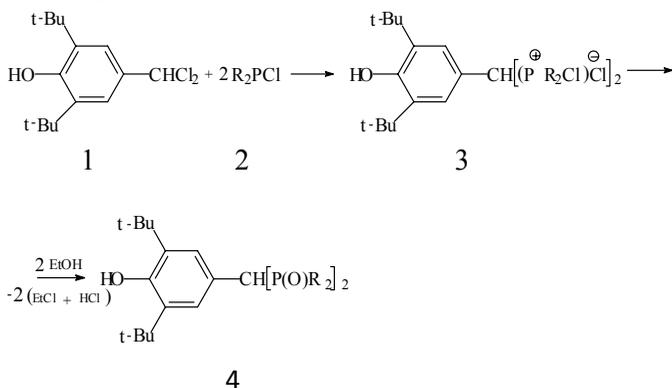
В настоящее время создается установка для исследования процесса дегидроксиляции  $\text{Al}(\text{OH})_3$  при разной температуре и степени разрежения с целью получения чистой  $\rho$  ( $\rho_0$ )- мезофазы глинозема.

# ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ 4-ГИДРОКСИ-3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛБЕНЗИЛИДЕНХЛОРИДА СО ВТОРИЧНЫМИ ХЛОРФОСФИНАМИ

Газизов М.Б., Исмагилов Р.К.,  
Шамсутдинова Л.П., Тараканова А.Л.

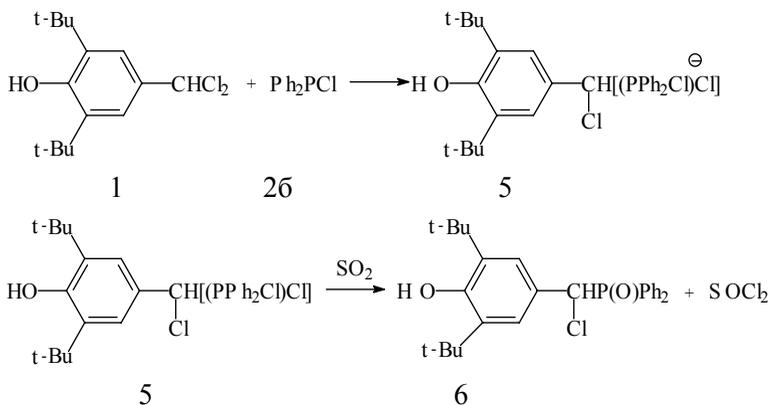
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68; e-mail: [larisasham@mail.ru](mailto:larisasham@mail.ru)

Нами было установлено, что реакция *гем*-дихлорида (1) с диэтилхлорфосфином (2а) протекает при выдерживании гексанового раствора реагентов, взятых в соотношении 1:2, при комнатной температуре в течение 24 часов. Реакция *гем*-дихлорида с менее нуклеофильным дифенилхлорфосфином (2б) проводилась нами без растворителя нагреванием смеси реагентов при 100-110 °С в течение 3 часов. С высокими выходами образуются бесцветные гигроскопичные вязкие, слабо дымящиеся на воздухе, продукты присоединения (3а, 3б). По данным спектров ЯМР <sup>31</sup>P соединения (3а) (δ<sub>p</sub> 69.36 м.д.) и (3б) (δ<sub>p</sub> 71.02 м.д.) (ацетонитрил) имеют фосфониевую структуру. Обработка аддуктов (3а, 3б) абсолютным этанолом с последующей отгонкой летучих компонентов в вакууме дает соответствующие дифосфиноксиды (4).

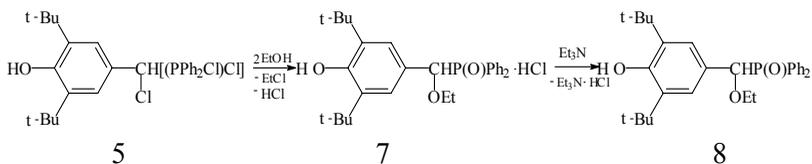


2, 3, 4: R = Et (а), Ph (б).

Нами найдено, что взаимодействие *гем*-дихлорида (1) с дифенилхлорфосфином (26) в соотношении 1:1 приводит к продукту монодехлорофосфорилирования. Взаимодействие моноаддукта (5) с диоксидом серы дает (4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)хлорметандифенилфосфиноксид (6).



Продуктом реакции моноаддукта (5) с этанолом является гидрохлорид (4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)этоксиметан-дифенилфосфиноксида (7), обработка которого триэтиламинем в растворе бензола позволяет выделить фосфиноксид (8) в свободном виде.



4-Гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)хлорметандифенилфосфиноксид (6) относится к малоизученному классу фосфорилированных пространственно-затрудненных фенолов. Нами показана высокая реакционная способность этого соединения по отношению к реагентам основного и нуклеофильного характера.

*Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы» (госконтракт № П – 1108).*

## ОСОБЕННОСТИ АММОНОЛИЗА ТЕТРАХЛОРИДА ГЕРМАНИЯ

Галкин М.С., Зеленцов С.В.

НИУ «Нижегородский государственный университет им. Н.И.  
Лобачевского», Российская Федерация, 603950 Нижний  
Новгород, пр. Гагарина, 23. Факс: (831) 462 3220. E-mail:  
[free\\_cool@mail.ru](mailto:free_cool@mail.ru)

Нитрид германия ( $\text{Ge}_3\text{N}_4$ ) является одним из наиболее перспективных материалов в микроэлектронике. В настоящее время на основе данного материала создают защитные покрытия, диффузионные маски для элементов III – V групп, омические контакты и подзатворный диэлектрик. Стехиометрические плёнки  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  формируют в основном методом осаждения из газовой фазы из смеси  $\text{GeCl}_4$  и  $\text{NH}_3$  при 650–850К. Процесс формирования плёнки нитрида германия является сложным и многостадийным. Для оптимизации его параметров необходимо установить химическую схему аммонолиза  $\text{GeCl}_4$ .

Исследования аммонолиза  $\text{GeCl}_4$  в газовой фазе проведены с помощью квантово-химических расчётов по программам из пакета *Gaussian 03*. Для каждой стадии процесса определены энергии активации ( $\Delta E_{\text{пр}}$  и  $\Delta E_{\text{обр}}$ ) и термодинамические параметры ( $\Delta H_{\text{R}}^{298}$ ,  $\Delta S_{\text{R}}^{298}$  и  $\Delta G_{\text{R}}^{298}$ ) (Табл.1-2).

Используя полученные нами данные, а также результаты работ [1,2], мы предполагаем, что на начальном этапе аммонолиза  $\text{GeCl}_4$  в газовой фазе протекают следующие гомогенные реакции:



Стадии аминирования (1,2) являются слабо эндотермическими процессами и обладают небольшими энергиями активации. В аминах германия энергия связи Ge–N равна, приблизительно, 90 ккал/моль. Протекание реакции (3), из-за большого значения энергии активации, весьма затруднено.

**Таблица 1. Энергии активации стадий аммонолиза  $\text{GeCl}_4$**

№ реакции	MP2(FC)/ сс-pvtz, ккал/моль		B3LYP/ сс-pvtz, ккал/моль		QCISD(FC)/сс-pvqz, 6-31+G(d,p), ккал/моль	
	$\Delta E_{\text{пр}}$	$\Delta E_{\text{обр}}$	$\Delta E_{\text{пр}}$	$\Delta E_{\text{обр}}$	$\Delta E_{\text{пр}}$	$\Delta E_{\text{обр}}$
1	15.6	7.9	18.2	8.6	30.4	18.7
2	9.2	1.4	11.4	3.2	18.0	4.2
3	48.0	8.5	47.1	9.1	52.2	11.0

**Таблица 2. Термодинамические параметры стадий аммонолиза  $\text{GeCl}_4$  в газовой фазе, рассчитанные квантово - химическим методом QCISD(T)/(сс-pvqz для Ge и 6-31+G(d,p) для N, H и Cl)**

№ реакции	$\Delta H_{\text{R}}^{298}$ ккал/моль	$\Delta S_{\text{R}}^{298}$ кал/моль	$\Delta G_{\text{R}}^{298}$ ккал/моль
1	14.4	5.9	12.6
2	14.5	-2.8	15.3
3	62.6	36.1	51.8

Реакции (1 и 2) могут быть экзотермическими, если предположить участие не одной, а двух молекул аммиака. Изменение теплового эффекта объясняется связыванием аммиаком атома хлора в хлорид аммония (для стадии (1),  $\Delta H_{\text{R}}^{298} = -21.7$  ккал/моль).

Установлено, что  $\text{Cl}_3\text{GeNH}_2$  и  $\text{Cl}_2\text{Ge}(\text{NH}_2)_2$  имеют термодинамические свойства, похожие на свойства подобных соединений кремния, при этом последние являются более стабильными (Так  $\Delta G_{\text{F}}^{298} = -127.9$  ккал/моль для  $\text{SiCl}_3\text{NH}_2$ , [2]; но  $-77.8$  ккал/моль для  $\text{GeCl}_3\text{NH}_2$ ).

Относительно прочная невалентная связь Ge – N (QCISD(T)/сс-pvqz, 6-31+G(d,p), 1.0 ккал/моль) в аддукте  $\text{Cl}_4\text{Ge}\dots\text{NH}_3$  позволяет предположить, что данное соединение при низких температурах является сравнительно устойчивым и может быть обнаружено, например, с помощью ИК – спектроскопии.

[1] S.S. Lin. *J. Electrochem. Soc.*, 1978, 125(2), 1877 - 1880.

[2] Sevast'yanova T.N., Timoshkin A.Ya. *Russian Journal of General Chemistry*, 2000, 73(1), 48-53.

## ФАЗОВЫЙ КОМПЛЕКС СИСТЕМЫ $\text{KNO}_3\text{-Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-NaCl-KCl}$

**Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиева П.Н.**

*Дагестанский государственный педагогический университет,  
НИИ общей и неорганической химии,  
367029 Россия, Махачкала, пр. Шамиля 36, 12  
e-mail: P\_Gasanalieva@mail.ru*

Проведенные нами систематические исследования сложных систем с участием хлоридов и нитратов щелочных и щелочноземельных металлов позволили разработать методы получения неорганических соединений и композиции в качестве теплоаккумулирующих материалов, электролитов химических источников тока, люминофоров и т.д.

С позиции получения новых материалов с заданными свойствами исследование многокомпонентных систем (МКС) представляет большой научный интерес. Используя диаграммы состояния МКС можно подобрать оптимальный температурный режим для проведения химических процессов. Литературные данные, а также проведенные нами исследования свидетельствует о том, что на основе диаграмм плавкости можно подобрать солевые композиции для разработки теплоаккумулирующих материалов. Разработка таких композиций, включая направленное формирование их теплофизических свойств, целесообразно осуществлять на основе исследования фазовых равновесии и физико – химических свойств многокомпонентных систем.

В результате проведенного анализа нами для исследования была выбрана четырехкомпонентная система  $\text{KNO}_3\text{-Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-NaCl-KCl}$ , являющая стабильным комплексом четверной взаимной системы  $\text{Na, K, Sr//Cl, NO}_3$ .

Исследования проведены методом дифференциального термического анализа (ДТА) с помощью приемов проективной геометрии [1]. В системе реализуются три неинвариантные точки, из которых одна эвтектического и две перитектического

характера. Составы и температуры невариантных составов приведены в таблице 1.

Эффективность и экономичность хлорид-нитратных ТАМ, связано еще и более «мягкими» условиями работы тепловых аккумуляторов при средних температурах 200-400<sup>0</sup>С, доступностью и безопасностью составляющих компонентов.

**Табл.1. Характеристики НВТ системы KNO<sub>3</sub>-Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NaCl-KCl**

Система	Состав, мол.%				НВТ	t <sub>пл.</sub> <sup>0</sup> С
	1	2	3	4		
KNO <sub>3</sub> - Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -NaCl- KCl	8,4	32	10	50,6	P <sub>1</sub>	240
	57,2	28	5	9,8	E	239
	20,3	34	6	39,7	P <sub>2</sub>	290

[1] Гасаналиева П. Н. Фазовый комплекс и свойства системы LiNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NaCl-KCl . Дисс...к.х.н. Махачкала: ДГПУ, 2009.-161с.

## **ПОЛУЧЕНИЕ КОАГУЛЯНТОВ ИЗ НЕТРАДИЦИОННЫХ ВИДОВ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

**Гетманцев С.В.<sup>1</sup>, Сычев А.В.<sup>1</sup>, Рашковский Г.Б.<sup>1</sup>,  
Лайнер Ю.А.<sup>2</sup>, Мильков Г.А.<sup>2</sup>, Усманов Р.С.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*ОАО «Аурат», Россия Москва, 125438, Москва, 4-ый  
Лихачевский пер., д.6; [test@aurat.ru](mailto:test@aurat.ru)*

<sup>2</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук (ИМЕТ РАН), 119991, Россия,  
г. Москва, Ленинский пр., 49  
[lainer4@yandex.ru](mailto:lainer4@yandex.ru)*

В связи с общим загрязнением окружающей среды одной из важнейших проблем в современном мире является очистка питьевых и сточных вод. В настоящее время в России для этой цели используются коагулянты на основе сульфата и гидроксохлорида алюминия, которые получают из гидроксида

алюминия. Более целесообразным является получение коагулянтов из природных видов сырья, например, каолиновых глин, песков и др.

Исследованы химический и минералогический составы одной из проб каолиновой глины. Основным минералом глины является каолинит, который практически не разлагается серной и соляной кислотами. В процессе термической обработки каолиновых глин при температуре свыше 500°C происходит разрушение минерала каолинита за счет удаления связанной воды и разрушение его структуры. В процессе дегидроокислации (термического разложения) возникают алюмоокислородные слои с нестабильными связями. В реакцию с кислотами вступает алюмоокислородный слой, а кремнийкислородный слой остается инертным по отношению к кислотам. Поэтому метакаолинит является активным по отношению к кислотам, а алюминий переходит в раствор в большей степени по сравнению с кремнием. Определены оптимальные условия прокаливания каолиновой глины: температура прокаливания 650-700°C; продолжительность нагревания – 70-90 мин; продолжительность прокаливания при заданной температуре – 60-90 мин. Степень извлечения  $Al_2O_3$  из прокаленной глины в растворы серной кислоты составила 92-94%; в растворы соляной кислоты – 76-78%; в растворы соляной кислоты с доразложением в серной – 93- 95%. Исследована кинетика фильтрования из пульп сернокислотного разложения и влияние на процесс разделения жидкой и твердой фаз флокулянтов нового поколения. Наиболее эффективные свойства флокуляции на кислых пульпах показал слабокатионный флокулянт с достаточно высокой молекулярной массой ГО 4115 SSH.

Разработана аппаратурно – технологическая схема процесса получения коагулянтов из каолиновых глин. Выполнены расчеты материальных балансов для установки производительностью 10000 тонн в год растворов сульфатов алюминия или гидроксохлорида алюминия. Дана технико–экономическая оценка процесса получения коагулянтов из каолиновых глин. Исследованы коагулирующие свойства сульфата алюминия и гидроксохлоридов алюминия.

Испытанные новые коагулянты обладают хорошими коагулирующими свойствами и могут применяться при очистке питьевых и сточных вод.

Получение коагулянта из глин сопровождается выходом значительного количества кремнистого отхода (сиштофа), которое составляет примерно 0,3-0,5 т. на 1 тонну коагулянта. Разработаны различные перспективные области возможного применения сиштофа: при получении микропорита - облегченного строительного материала, применяемого в ограждающих конструкциях и в теплоизоляционных изделиях; в качестве добавки для вяжущего из фосфогипса с целью придания определенных гидравлических свойств; в производстве цемента как активная гидравлическая добавка и как сырьевой компонент.

## **ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ГЛИЦИНА С ИОНАМИ КОБАЛЬТА (II) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

**Горболетова Г.Г., Метлин А.А.**

*ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000, Россия, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7; [gorboletova@mail.ru](mailto:gorboletova@mail.ru)*

Аминокислоты являются довольно простыми и одновременно очень важными представителями органических лигандов, образующих комплексные соединения с ионами металлов

В настоящей работе методом прямой калориметрии были исследованы процессы образования комплексов кобальта (II) с глицином.

Измерения тепловых эффектов смешения и разведения растворов глицина и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  проводили при 298,15 К в ампульном калориметре с изотермической оболочкой и термисторным датчиком температуры. В качестве фонового электролита использовали нитрат калия. Значения ионной силы составляли 0.5, 0.75 и 1.0. Концентрационные условия

проведения опытов были подобраны таким образом, чтобы достичь максимального выхода изучаемых комплексов, а поправки на тепловые эффекты побочных процессов свести к минимуму. Из калориметрических измерений в результате математической обработки по программе RRSU с учетом одновременного протекания нескольких процессов рассчитаны значения тепловых эффектов образования комплексов  $\text{CoL}^+$ ,  $\text{CoL}_2$  и  $\text{CoL}_3^-$ .

По уравнению с одним индивидуальным параметром были получены величины тепловых эффектов комплексообразования кобальта (II) с глицином при нулевой ионной силе. Были рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ( $\Delta_r H^\circ$ ;  $\Delta_r G^\circ$ ;  $\Delta_r S^\circ$ ) процессов комплексообразования глицина с  $\text{Co}^{2+}$ .

## РЕАКЦИИ 1-АЛКЕНИЛТРИХЛОРФОСФОНИЙ ГЕКСАХЛОРФОСФАТОВ С 2-АМИНОЭТАНОЛОМ

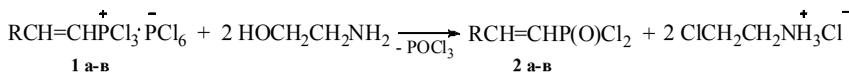
Гордеева И.В., Митрасов Ю.Н.,  
Кондратьева О.В., Лукичева Н.А.

*ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный педагогический университет им. И.Я. Яковлева», 428000, Россия, г. Чебоксары, ул. К. Маркса, 38; mitrasov\_un@mail.ru*

Ранее нами было предложено использовать N-окиси пиридинов, амиды угольной и дитиоугольной кислот в качестве трансформеров промежуточных аддуктов C-нуклеофилов с пентахлоридом фосфора [1, 2]. Однако их активность в этих реакциях оказалась недостаточно высокой. Поэтому с целью поиска новых более эффективных N-функционализированных кислородсодержащих трансформеров нами изучено взаимодействие 1-алкенилтрихлорфосфоний гексахлорфосфатов (**1a-v**) с 2-аминоэтанолом.

Нами показано, что аддукты (**1a-v**) с высокой скоростью реагируют с 2-аминоэтанолом при мольном соотношении реагентов 1:2 и температуре 0-10°C с образованием

дихлорангидридов 1-алкенилфосфоновых кислот (**2а-в**). Хлористый водород, выделяющийся в ходе реакции, связывается в гидрохлорид 2-хлорэтиламония, что исключает возможность загрязнения целевых соединений в результате протекания процесса гидрохлорирования.



везде: R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (а), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O (б), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O (в).

Строение дихлорангидридов (**2а-в**) подтверждали данными ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P спектров, а состав – элементным анализом.

[1] Митрасов Ю.Н., Анисимова Е.А., Колямшин О.А., Кормачев В.В. *ЖОХ*, 1998, 68 (1) 164.

[2] Митрасов Ю.Н., Кондратьева О.В., Лукичева Н.А., Гордеева И.В. *ЖОХ*, 2011, 81 (4), 687-688.

## ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНЫХ КИСЛОТ

**Гридчин С.Н.**

*ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000, Россия, Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7, sergei\_gridchin@mail.ru*

В работе представлены результаты потенциометрических, спектрофотометрических и калориметрических исследований процессов кислотно-основного взаимодействия в водных растворах триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной, 2-гидроксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусной, тетраметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной, гексаметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислот и их комплексообразования с ионами цинка, кадмия, марганца(II), меди(II), никеля(II) и кобальта(II). При 298.15К в интервале значений ионной силы 0.1–1.0 моль/л определены величины констант и тепловых эффектов исследованных равновесий.

Полученные результаты сопоставлены с соответствующими данными для некоторых родственных комплексонов – производных этилендиамина, а также ряда модельных моноаминных соединений (комплексонов, аминокислот, дипептидов) с учётом специфики строения и координации аминокарбоновых лигандов. Проанализировано влияние природы и концентрации «фонового» электролита на протолитические и координационные равновесия. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ( $\lg K^\circ$ ,  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$ ) соответствующих реакций.

*Работа выполнена в рамках НИИ ТiK ИГХТУ при поддержке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009-2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0253).*

## **СИНТЕЗ АЛКИЛ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-АМИНОБУТА-1,3-ДИЕН-1,1,3-ТРИКАРБОНИТРИЛОВ**

**Гришанов Д.А., Бардасов И.Н.**

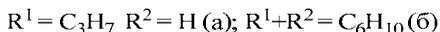
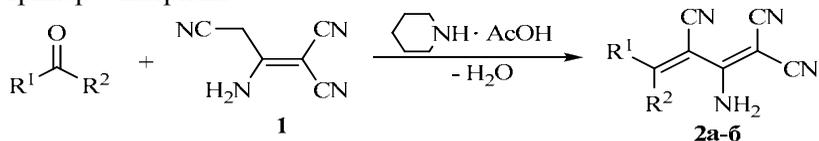
*ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», 428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр., 15; [grishanovdm@gmail.com](mailto:grishanovdm@gmail.com)*

Производные димера малондинитрила представляют собой важные полупродукты для получения различных органических, главным образом гетероциклических соединений, которые обладают широким спектром биологической активности и другими полезными свойствами.

Алкилиденпроизводные димера малонитрила наряду с арилиденпроизводными [1] являются перспективными реагентами для реакций гетероциклизации. В то же время в литературе отсутствуют сведения об алкилиденпроизводных. Поэтому целью данной работы является получение 2-аминобута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрилов.

Особенностью данных соединений является наличие в них нескольких функциональных центров, обуславливающих разнообразие их превращений, которые осуществляются в мягких условиях и при простом аппаратном оформлении.

Известно, что димер малонитрила **1** содержит метиленактивное звено, поэтому легко вступает в реакцию Кнёвенагеля с алифатическими альдегидами и кетонами, в результате которой образуются 2-аминобута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрилы.



Данные ИК-, <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии подтверждают строение соединений.

[1] Junek, H.; Wolny, B.; Monatshefte fuer Chemie; vol. 107; (1976); p. 999 - 1006

## ТРИАЗОЛОХИНАЗОЛИНЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИГИДРОНАФТАЛИНОВ

Гулай Т.В., Пиотухович Е.А., Голиков А.Г.

*ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет  
имени Н.Г. чернышевского», 410012, Россия, г.Саратов,  
ул. Астраханская 83; [tania912@mail.ru](mailto:tania912@mail.ru)*

В настоящее время в органической химии для синтеза широкого спектра сложностроенных систем все чаще используются полинуклеофильные реагенты и многоцентровые субстраты [1].

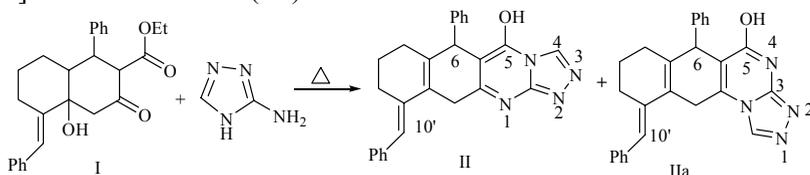
Ранее нами описаны реакции диенонов цикланового ряда с амноазолами. При этом впервые зарегистрировано образование азолохиназолоинов ангулярного строения [2].

Гидроксигидронафталиноны, содержащие в своей структуре несколько реакционных центров, также являются ценными субстратами, а входящий в их состав 1,3-диоксофрагмент позволяет считать их синтетическими аналогами α,β-непредельных кетонов.

Достаточно полно представлены реакции данных систем с такими нуклеофильными реагентами как гидразин и гидросиламин [3].

В данной работе нами впервые изучено взаимодействие гидроксигидронафталинона I с 3-амино-1,2,4-триазолом. Наличие и в реагенте и в субстрате нескольких реакционных центров предполагало возможность образования систем с различным типом сочленения колец и положением атомов азота.

При нагревании (140-160°C) эквимольных количеств реагентов без растворителя были получены ранее неизвестные триазолохиназолины: 10-бензилиден-6-фенил-6,7,8,9,10,11-гексагидробензо[g][1,2,4]триазоло[3,4-*b*]- (II) и [4,3-*a*]хиназолин-5-олы (IIa).



В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  смеси соединений II, IIa присутствуют два типа сигналов бензильных  $\text{H}^6$  - 4.47, 4.41 м.д. и винильных протонов  $\text{H}^{10'}$  6.48, 6.62 м.д.

По данным ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектров по числу сигналов, характерных для  $\text{sp}^3$ -гибридизованных атомов углерода, подтвержден сопутствующий процесс дегидратации, что вероятно обусловлено жесткими условиями проведения реакции.

Образование триазолохиназолинов линейного и ангулярного строения очевидно вызвано первоначальной нуклеофильной атакой первичной аминогруппы аминотриазола по алициклической карбонильной группе субстрата, либо атакой по сложноэфирной карбонильной группе. В дальнейшем соседний атом азота пиридинового типа атакует вторую карбонильную группу, что приводит к продуктам внутримолекулярной азациклизации.

Синтезированные сложнопостроенные гетероциклические системы содержат в своей структуре четыре конденсированных цикла и являются структурными аналогами антибиотиков тетрациклинового ряда. В связи с этим представляется необходимым разделение полученных смесей соединений и

последующее изучение их биологической активности, что является перспективой наших дальнейших исследований.

[1] Вацадзе С.З., Голиков А.Г., Кривенько А.П., Зык Н.В. Химия кросс-сопряженных диенонов//Успехи химии. 2008. Т.8. №77. С. 721-729.

[2] Варшаломидзе И.Э., Голиков А.Г., Кривенько А.П. //ХГС.2009.№8. С. 1269 – 1271.

[3] Морозова А.А., Голиков А.Г., Кривенько А.П. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2006, 49, 123-124.

## **ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЦЕРИЯ(III) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛ-ПИРАЗОЛОН-5-АЗО-4- ПИРОЛАЛЛОЛА В ПРИСУТСТВИИ 8-ОКСИХИНОЛИНА**

**Гаджиева С.Р., Гусейнов Ф.Э., Ахундова М.Т.,  
Чырагов Ф.М., Эфендиева А.Ш.**

*Бакинский государственный университет, факультет  
экологии и почвоведения AZ 370148 Баку, ул. З.Халилова, 23,  
fatali\_h@mail.ru*

Известно, что для фотометрического определения РЗЭ часто используют *o*-гидроксиазосоединения. Также показано, что влияние третьих компонентов существенно улучшает важнейшие характеристики спектрофотометрических реакций.

В данной работе изучено влияние 8-оксихинолина (Ох) на условия комплексообразования церия(III) с 1-фенил-2,3-диметил-пиразолон-5-азо-4-пиролаллола (R).

Изучение зависимости комплексообразования церия(III) с реагентами от кислотности среды показало, что максимальный выход бинарного и смешанолигандное комплекса наблюдается при pH=6 и  $\lambda_{\max}=420$  нм, а присутствии Ох образуется соединение оптимальный  $\lambda_{\max}=442$  нм.

Однородно- и смешанолигандное соединения церия(III) образуются сразу после смешивания компонентов. Соотношение реагирующих компонентов в комплексах установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля и изомолярных серий. Молярные коэффициенты поглощения комплексов вычислены из кривых насыщения. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера (таб.).

**Таблица. Фотометрические характеристики реакций церия(III) с реагентами**

Реагент	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	pH <sub>опт</sub>	Состав комплексов	$\varepsilon \cdot 10^3$	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл
R	420	6	1:2	9,25	1,12 – 11,2
R +Ox	442	6	1:2:2	12,5	1,12 – 11,2

## **ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА НА Pt-Ru КАТАЛИЗАТОРАХ НА НОСИТЕЛЕ В ПРОЦЕССАХ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ, ПАРОКИСЛОРОДНОЙ И ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА**

**Досумов К., Тунгатарова С.А.,  
Байжуманова Т.С., Жумабек М.**

*Центр физико-химических методов исследования и анализа,  
КазНУ им. Аль-Фараби, 050012, Казахстан, г. Алматы, ул. Толе-  
би 96а, e-mail: [dossumov50@mail.ru](mailto:dossumov50@mail.ru)*

Проведение сравнительных опытов по СКО (селективное каталитическое окисление), ПК (паровая конверсия) и ПКК (пароокислородная конверсия) не случайно. Во-первых, добавление паров воды в реакционную смесь способствует снижению зауглероживания катализаторов. Во-вторых, в современных установках при давлении 2 МПа и выше остаточное содержание метана после ПК составляет 8 - 10%. Для достижения остаточного содержания  $\text{CH}_4$  около 0,5% конверсию ведут в две стадии: паровая конверсия под давлением (первая стадия) и паровоздушная конверсия с использованием кислорода воздуха (вторая стадия). При этом получается синтез-газ стехиометрического состава и отпадает необходимость в разделении продуктов. В-третьих, процессы конверсии метана водяным паром и кислородом протекают с различным тепловым эффектом: реакции паровой конверсии эндотермические, требуют подвода теплоты; реакции кислородной конверсии экзотермические, причем выделяющейся теплоты достаточно не только для

автотермического осуществления собственно кислородной конверсии, но и для покрытия расхода теплоты на эндотермические реакции паровой конверсии. Поэтому конверсию метана целесообразно проводить со смесью окислителей. Автотермический процесс может быть осуществлен путем сочетания конверсии метана в соответствии с экзотермической реакцией и эндотермической.

Нами проведено сравнение активности разработанных низкопроцентных 0,2 - 1,0 % Pt-Ru /2%Ce/( $\theta+\alpha$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в окислительном превращении 2,0 - 4,0% CH<sub>4</sub> при V = 1 - 9·10<sup>5</sup> ч<sup>-1</sup>, τ = 0,004 – 0,04 с, T восст. = 1173 К, T реак. = 1073 – 1173 К в процессах СКО [1,2], ПКК и ПК метана.

Определено, что во всех процессах происходит полное превращение исходного метана с максимальным 100% значением конверсии в синтез-газ без выделения нежелательного CO<sub>2</sub> на 0,2 – 1,0 ат.% Pt : Ru /2%Ce/( $\theta+\alpha$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах.

Найдено, что процесс СКО протекает с оптимальным соотношением H<sub>2</sub>/CO = 2,0 и далее при добавлении в реакционную систему малых количеств паров воды данное соотношение увеличивается до 3,0 с повышением концентрации H<sub>2</sub> до 6,0% как при объемной скорости 9·10<sup>5</sup> ч<sup>-1</sup> при 1123 К так и при 1·10<sup>5</sup> ч<sup>-1</sup> при понижении температуры на 100<sup>0</sup>С по сравнению с чистым процессом СКО. Удаление из реакционной смеси малых количеств окислителя кислорода в ПК метана приводит к дальнейшему увеличению концентрации выделенного H<sub>2</sub> до 12,0% с повышением соотношения H<sub>2</sub>/CO = 11,0.

Таким образом, определены оптимальные условия конверсии метана в синтез-газ в процессах СКО, ПКК и ПК на 0,2 - 1,0 % Pt-Ru /2%Ce/( $\theta+\alpha$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах при высоких объемных скоростях и малом времени контакта со 100% превращением исходного метана.

[1] Dossunov K., Tungatarova S.A., T.S. Baizhumanova. Topics in Catalysis, 2010, 53(15), 1285-1288.

[2] Досумов К., Попова Н.М., Тунгатарова С.А., Байжуманова Т.С. Нефтехимия, 2010, 50(6), 464-469.

# 1D ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ [Zn<sub>2</sub>Ln] (Ln = Eu, Tb) С N-ДОНОРНЫМИ МОСТИКОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Егоров Е.Н., Кискин М.А., Гольдберг А.Е., Козюхин С.А.,  
Сидоров А.А., Еременко И.Л.

ФГБУН «Институт общей и неорганической химии имени Н.С.  
Курнакова РАН», 119991, Россия, г. Москва,  
Ленинский пр., 31; [enegorov@mail.ru](mailto:enegorov@mail.ru)

Поиск новых перспективных фотолюминесцентных материалов среди координационных соединений лантаноидов, обладающих люминесцентными свойствами, и их применение для создания люминесцентных сенсоров, светодиодов является актуальной задачей современной координационной химии [1,2].

Нами были получены новые 1D полимерные цепочечные комплексы на основе гетерометаллических блоков {Zn<sub>2</sub>Ln(OOCR)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)} (Ln = Eu, Tb, HO<sub>2</sub>CR — 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзойная кислота) и N-донорных мостиковых лигандов (4,4'-бипиридином (bpy), 4-([4,2':6',4''-терпиридин]-4'-ил)-N,N-диметиланилином (tpydma)): [(bpy)Zn<sub>2</sub>Eu(μ<sub>2</sub>,η<sup>2</sup>-OOCR)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OOCR)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>] (Ln = Eu (1), Tb (2)) и [(tpydma)Zn<sub>2</sub>Ln(μ<sub>2</sub>,η<sup>2</sup>-OOCR)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OOCR)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>] (Ln = Eu (3), Tb (4)).

Согласно данным РСА в молекулах комплексов **1** и **2** атомы лантаноида связаны с атомами цинка мостиковыми карбоксилатными анионами, а атомы цинка достраивают свое окружение координацией мостиковой молекулы bpy (рис. 1).

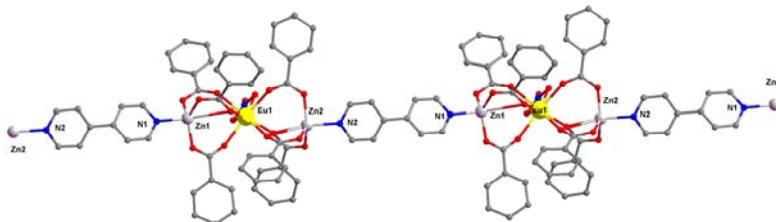


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепочки в 1

В молекулах соединений **3** и **4** металлоостов повторяющегося элементарного звена имеет аналогичное комплексам **1** и **2** трехъядерное строение (рис. 2).

Кристаллическая упаковка молекул в кристалле комплексов **3** и **4** формируется таким образом, что происходит перекрытие фенильных фрагментов (рис. 3). В случае комплексов с *ν*ру мостиковые молекулы имеют неплоскую конформацию и не образуют параллельного расположения между ароматическими фрагментами лиганда.

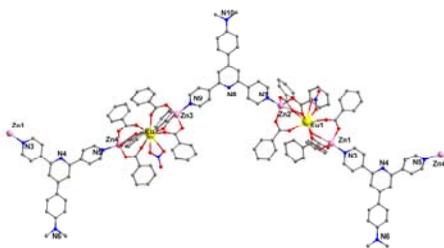


Рис. 2. Фрагмент полимерной цепи в **3**

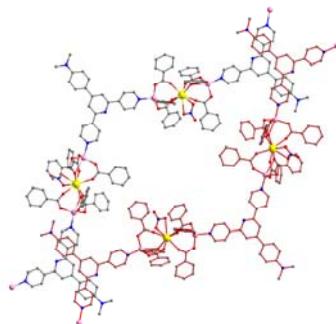


Рис. 3. Фрагмент упаковки полимерных цепочек **3** в кристалле

Для синтезированных комплексов **1–4** изучены фотолюминесцентные свойства. В спектре испускания комплексов **1–4** присутствуют интенсивные полосы, соответствующие  $D \rightarrow F$  переходам ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , обуславливающие яркую красную в случае комплексов  $\text{Eu}^{\text{III}}$  и зеленую для комплексов  $\text{Tb}^{\text{III}}$  эмиссии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-90418), Совета по грантам при Президенте РФ (гранты МК-1185.2011.3, НШ-2357.2012.3), Министерства образования и науки РФ (ГК-14.740.11.0363) и Президиума РАН.*

[1] Kido J., Okamoto Y. *Chem. Rev.*, 2002, 102, 2357-2368.

[2] Allendorf M.D., Bauer C.A., Bhakta R.K., Houk R.J.T. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1330-1352.

# ИКС ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА НА ВАНАДИЙ-МОЛИБДЕН-ФОСФОРНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Ергазиева Г.Е.

*Институт органического катализа и электрохимии  
им.Д.В.Сокольского, г.Алматы, Казахстан, ergazieva\_g@mail.ru*

Методом ИК-спектроскопии изучена адсорбция бензола на  $V_2O_5-MoO_3-P_2O_5/TiO_2$  катализаторе, при различных температурах. После адсорбции бензола на катализаторе при 298 К в ИК-спектрах обнаружены полосы поглощения 3120, 3080, 3020  $см^{-1}$ , а также 1630, 1350, 1100 и 680  $см^{-1}$ . П.п. в области 3000  $см^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связей С-Н, обычно представляют собой группу полос (3120, 3080 и 3020  $см^{-1}$ ). Интенсивное поглощение в спектрах бензола, находящееся в области ниже 900  $см^{-1}$  относится к деформационным колебаниям С-Н ароматического кольца (680  $см^{-1}$ ). С повышением температуры адсорбции бензола на катализаторе до 523 К положение полос поглощения в ИК-спектрах немного изменяется, появляется п.п. при 1520  $см^{-1}$  которая относится к колебанию  $\nu$  (СС) связи. Остается в ИК-спектре п.п. при 3090  $см^{-1}$ , характерная для бензола в свободном состоянии. Дальнейшее повышение температуры адсорбции бензола до 643 К в ИК-спектре появляется две полосы поглощения с достаточной интенсивностью при 1390 и 3050  $см^{-1}$ . При повышении температуры исчезают полосы (3090 и 3070  $см^{-1}$ ) характерные для бензола в свободном состоянии. Наблюдаемая в спектре п.п. при 1390  $см^{-1}$  адсорбированного бензола, доказывает образование  $\pi$ -комплекса для адсорбированного бензола.

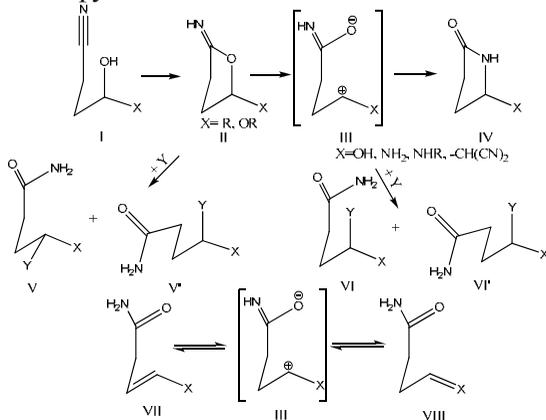
Таким образом, адсорбция бензола на  $V_2O_5-MoO_3-P_2O_5/TiO_2$  катализаторе протекает с деформацией молекулы и потерей ароматического характера молекулы бензола за счет локализации двойных связей (1500- $\nu$  (C=C)) и образованием  $\pi$ -комплекса.

# ВОВЛЕЧЕНИЕ ЦИАНОГРУППЫ В ПРЕВРАЩЕНИЯ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ СБЛИЖЕНИЕМ С ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Еремкин А.В.

ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени  
И.Н. Ульянова», 428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр.,  
15;eremkin80@mail.ru

Критический анализ литературных данных по химии полинитрилов показывает, что ключевым фактором определяющим направление реакции является стадия формирования промежуточного соединения со сближенными реакционными центрами (цианогруппа - нуклеофил) и дальнейшее их внутримолекулярное взаимодействие. Поэтому, актуальным является исследование превращений полинитрильных соединений, происходящих через образования интермедиата с пространственно сближенными цианогруппой и нуклеофильной функцией.



Предлагаемый для подход можно описать следующим образом: В классическом случае, результатом взаимодействия 1,3-диаксиальных нитрильной и гидроксильной групп (I) является формирование системы II, содержащей дигидро-2(3Н)-фураниминную составляющую. Соединения типа II удается

выделить без дальнейших превращений в случае, если у атома углерода у которого находится гидроксильная группа в качестве заместителя выступает группа, не содержащая подвижного водорода, например, алкилоксигруппа. В случае, если заместитель представляет собой СН-кислотный заместитель или гидроксигруппу циклизация может и не происходить. В этом случае для реализации внутримолекулярного взаимодействия требуются особые условия (наличие полярного растворителя, нуклеофильные реагенты). Если для данных соединений удастся реализовать внутримолекулярное взаимодействие то выделение бициклической системы II, содержащей дигидро-2(3Н)-фураниминную составляющую, чрезвычайно осложнено из-за двух причин: Во-первых, если атом углерода исходного соединения у которого находится гидроксигруппа 1,3-диаксиальной системы содержится заместитель, имеющий в  $\alpha$ -положении подвижный протон, то выделение циклического продукта невозможно, а соединение стабилизируется в раскрытой форме с отщеплением молекулы воды (эндо циклически VII или экзо циклически VII), либо рециклизуется в бициклическую систему содержащую фрагмент 2-оксопирроллидина (IV). Вторая причина неустойчивости дигидро-2(3Н)-фураниминного цикла – это возможность его раскрытия под действием реагентов (нуклеофилов), вызвавших сам процесс циклизации.

Вместо классического соединения II в этом случае может, в зависимости от условий и строения субстрата, как мы предположили на основании предварительных исследований и литературных данных, образоваться ряд продуктов (IV, V, VII, VIII). Любое из этого ряда соединений есть результат стабилизации интермедиата III. При этом образование VII и VIII представляет собой внутримолекулярный процесс. Образование VI описано нами как электрофильное содействие цианогруппы нуклеофильному замещению гидроксильной функции.

В общем случае можно говорить, что если  $X = \text{NHR}^2$  и т.п., то условия образования соединения II практически равны или очень близки к условиям его дальнейшего превращения. В результате этого выделение II представляет собой чрезвычайно сложную, а, возможно, и невыполнимую задачу.

# ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ТЕТРАХЛОРФЕРАТ- И ГЕКСАФТОРФОСФАТ-АНИОНАМИ

Журавлев О.Е., Морозихина Т.А.

*ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»,  
170100, Россия, г. Тверь, rifchem@mail.ru*

Ионные жидкости – это соли жидкие при комнатной или близкой к ней температуре. В состав ионных жидкостей входит объемный органический катион: 1,3-диалкилимидазолий, алкиламмоний, алкилфосфоний, N-алкилпиридиний и др. и неорганический или органический анион. Главные характеристики ИЖ – это высокая термическая стабильность, низкое давление паров, хорошая растворяющая способность, нетоксичность, негорючесть.

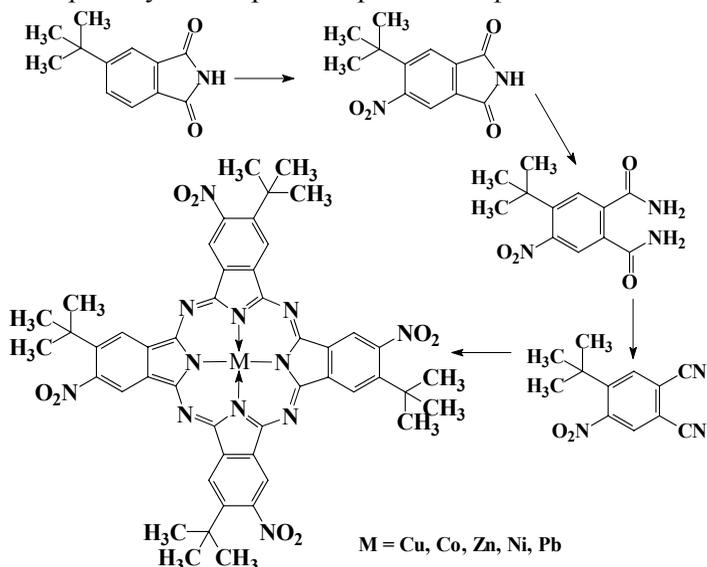
Нами были синтезированы ионные жидкости, в состав которых входил тетраалкиламмоний катион и тетрахлорферрат или гексафторфосфат анионы общей формулы:  $[(R)_4N]^+[A]^-$ , где  $R=CH_3, C_2H_5, C_4H_9$ ;  $A:[FeCl_4]^-, [PF_6]^-$ . Была проведена сравнительная оценка термической стабильности тетрахлорферратов и гексафторфосфатов четвертичного аммония. Для сравнения была изучена термическая стабильность исходных хлоридов четвертичного аммония. Установлено, что термическая стабильность полученных ионных жидкостей значительно выше, чем исходных хлоридов. Гексафторфосфаты по сравнению с тетрахлорферратами обладают более высокими температурами плавления и обладают немного большей термической стабильностью. Все исследованные тетрахлорферраты и гексафторфосфаты четвертичного аммония устойчивы до 300-350<sup>0</sup>С и постепенно разлагаются в интервале 350-500<sup>0</sup>С, при этом в случае тетрахлорферратов наблюдали образование неразложившегося остатка. Таким образом, замена хлорид аниона на тетрахлорферрат или гексафторфосфат в изученных солях четвертичного аммония приводит к значительному росту термической стабильности соединений.

## 4-ТРЕТ-БУТИЛ-5-НИТРОФТАЛОНИТРИЛ И МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

\*Журавлева Ю.М. \*Кузмина Е.Л., \*Майзлиш В.Е.,  
\*Шапошников Г.П., \*\*Шалина А.В., \*\*Абрамов И.Г.

\*НИИ МГЦ ФГБОУ «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000, Россия, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7; [toc@isuct.ru](mailto:toc@isuct.ru). \*\*ФГБОУ «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр., 88; [abramovig@ystu.ru](mailto:abramovig@ystu.ru)

Нитрованием 4- трет-бутилфталимида с дальнейшим переводом продукта нитрования во фталонитрил получен 4- трет-бутил-5-нитрофталонитрил. Взаимодействием его с ацетатами металлов в присутствии мочевины синтезированы тетра-4-трет-бутил-тетра-5-нитрометаллофталоцианины.



При исследовании электроно-оптических свойств установлено, что полученные металлокомплексы в органических растворителях находятся преимущественно в форме мономеров.

## ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ГРАФИТА В СОЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

**Забудьков С.Л., Финаенов А.И.,  
Яковлев А.В., Медведева М.В.**

*ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.» Энгельсский технологический институт (филиал), 413100, Россия, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы 17; [carbon@techn.sstu.ru](mailto:carbon@techn.sstu.ru)*

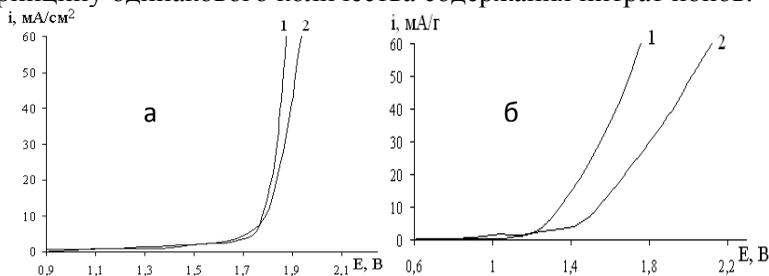
Модификация углеродных материалов с целью придания им определенных свойств в настоящее время является актуальной задачей. Особый интерес представляет синтез интеркалированных соединений графита (ИСГ), при быстром нагреве которых происходит расщепление графита на пачки графеновых слоев и образуется терморасширенный графит (ТРГ) – сажеподобное вещество из чистого углерода с низкой насыпной плотностью. К ценным свойствам ТРГ относятся его химическая и термоустойчивость, способность к прессованию без связующего и высокая адсорбционная способность. Интеркалированные соединения графита получают химическим или электрохимическим окислением графита в концентрированных растворах серной или азотной кислот.

Электрохимический способ позволяет вести синтез в управляемом режиме, получать соединения с требуемыми свойствами и, несомненно, является более предпочтительным. В тоже время при этом возникают следующие проблемы: необходимость использования в электрохимических аппаратах дорогостоящие и дефицитные коррозионно-устойчивые материалы, в виду высокой коррозионной активности кислот, а также, повышенная экологическая опасность производства, обусловленная образованием на катоде токсичных продуктов их восстановления.

Замена кислотных электролитов на растворы соответствующих солей способствует решению указанных проблем. А также создает предпосылки для использования в качестве основы солевого электролита отходов гальванических

производств, что позволит снизить себестоимость получаемых соединений.

В данной работе проведен сравнительный анализ анодного интеркалирования графита в азотной кислоте и в растворе нитрата меди, концентрации электролитов выбирались по принципу одинакового количества содержания нитрат ионов.



**Рис. 1.** Анодные потенциодинамические кривые на платиновом (а) и графитовом (б) электродах в растворах 59%  $\text{HNO}_3$  (1) и 48%  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (2)

Согласно рис. 1а, подъем тока в анодной области на потенциодинамических кривых (ПДК) для платинового электрода отмечается лишь при достижении потенциала выделения кислорода ( $\sim 1,65$  В), скорость этого процесса в солевом электролите несколько ниже. На дисперсном графите с применением платинового токовода подъем тока отмечается сразу после смещения потенциала в анодную область от  $E_{\text{ст}}$  (рис. 1б). Это свидетельствует об окислении поверхностных функциональных групп и протекании процесса интеркалирования графита. На графитовом электроде в области протекания реакций интеркалирования ( $< 1,5$  В) скорости анодных реакций в  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{HNO}_3$  соизмеримы (рис. 1б). Дальнейшее смещение потенциала в анодную область приводит к резкому подъему тока, вызванному реакцией выделения кислорода. Таким образом, можно предполагать, что механизм анодных процессов в растворах  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{HNO}_3$  на платиновом и дисперсном графитовом электродах одинаков.

Кроме того, применение раствора нитрата меди позволяет исключить выделение токсичных продуктов восстановления  $\text{HNO}_3$ , так как на катоде происходит электроосаждение меди, что повышает экологическую безопасность технологии получения ИСГ.

# ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ N-2-ХЛОРФЕНИЛ-6-АРИЛ-4-МЕТИЛ-2-ТИОКСО(ОКСО)-1,2,3,6-ТЕТРАГИДРОПИРИМИДИН-5-КАРБОКСАМИДОВ

Замараева Т.М., Гейн В.Л., Холкин И.В., Федотов А.Ю.

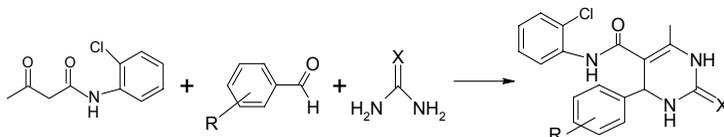
ГБОУ ВПО «Пермская государственная фармацевтическая академия Минздравсоцразвития России», 614990, г. Пермь, ул. Полевая, 2 ; E-mail: [geinvl48@mail.ru](mailto:geinvl48@mail.ru)

Одним из наиболее перспективных направлений развития органической медицинской химии является разработка новых подходов к синтезу разнообразных функционально замещенных гетероциклических соединений с широким спектром биологической активности и малой токсичностью.

Применение в медицинской практике препаратов, содержащих в своей структуре пиримидиновый цикл, свидетельствуют о целесообразности целенаправленного поиска новых биологически активных соединений среди производных 2-тиоксо(оксо)-1,2,3,6-тетрагидропиримидин-5-карбоксамидов, образующихся по реакции Биджинелли, которая является ключевым методом для получения малодоступных карбонильных гетероциклических систем. В предыдущих работах нами было описано участие 2-метил(2,4-диметил)ацетоацетанилидов в данной реакции [1,2].

Продолжая изучение трехкомпонентной реакции Биджинелли с целью построения новых систем из гетероциклов, в реакцию с ароматическим альдегидом и тиомочевинной (мочевинной) нами впервые вовлечен 2-хлорацетоацетанилид.

Схема 1



X=S (а-и), O (и ,д, к-н); R= 2-F (а), 4-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (б), 4-OH (в), 3-F (г), 4-CH<sub>3</sub>O (д), 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (е), 4-Br (ж), 2,4-Cl<sub>2</sub> (з), 4-Cl (и), H (к), 2-Cl (л), 3-NO<sub>2</sub> (м), 4-CH<sub>3</sub> (н)

В ходе исследования установлено, что трехкомпонентная реакция смеси 2-хлорацетоацетанилида, ароматического альдегида и тиомочевины (мочевины) протекает при 120-150°C в течение 3-5 минут в отсутствие растворителя.

Полученные соединения представляют собой бесцветные или слабоокрашенные кристаллические вещества растворимые в ДМФА, ДМСО, кислоте уксусной, при нагревании в спирте этиловом, нерастворимые в воде.

Строение соединений установлено методами ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии и масс-спектрометрии. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записывали на приборе Bruker 500 (рабочая частота 500.13 МГц) в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектр получен на приборе Finnigan MAT INCOS - 50 с энергией ионизации 70 эВ.

Характерным для спектров ЯМР  $^1\text{H}$  полученных соединений является наличие наряду с сигналами ароматических протонов и связанных с ними групп синглета протонов группы  $\text{CH}_3$  в области 1.79 - 2.21 м.д., дублета протона Н-6 в области 5.20 - 6.45 м.д., два сигнала протона Н-3 в области 7.79 - 8.98 м.д. и дублета протона Н-1 7.05 – 7.84 м.д. пиримидинового кольца, синглета протона группы NH боковой цепи в области 8.74 - 10.08 м.д.

В масс-спектре соединения (к) присутствуют пик молекулярного иона с  $m/z$  341  $[\text{M}]^+$ , пики фрагментных ионов с  $m/z$  214  $[\text{M}-\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}]^+$ ,  $m/z$  128  $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2]^+$ ,  $[\text{Ph}]^+$  ( $m/z$  77), подтверждающие данную структуру.

[1] В.Л. Гейн, Т.М. Замаараева, А.А. Зорина и др. *Журн. органич. химии*, 2009,- 45 (10), 1591 – 1592.

[2] В.Л. Гейн, Т.М. Замаараева, А.А. Курбатова и др. *ХТС*, 2010, 7, 1058 – 1061.

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА

Зауэр Е.А.

*Волгоградский государственный технический университет,  
400131, Россия, г. Волгоград, пр. Ленина, 28; [zea@vstu.ru](mailto:zea@vstu.ru)*

В работах [1–4] для производных тиофена и адамантана была установлена хорошая корреляция между значениями энтальпий образования, полученными экспериментально и рассчитанными с помощью полуэмпирических квантово-химических методов, входящих в программный пакет МОРАС. Предложены уравнения линейной регрессии, позволяющие прогнозировать теплоты образования соединений этих классов.

Объектом расчета в данной работе являются производные фурана, широко используемые как лекарственные средства и средства защиты растений.

Для выбора метода квантово-химического расчета использованы соединения с известными экспериментальными значениями энтальпий образования.

Сравнение экспериментальных и рассчитанных методами PM3, AM1, MNDO и MINDO значений теплот образования показало, что наилучшая корреляционная связь между ними наблюдается при использовании метода PM3. Она хорошо описывается уравнением линейной регрессии, которое может быть использовано для прогнозирования энтальпий образования соединений данного класса.

Для 20 производных фурана были рассчитаны теплоты их образования с помощью PM3-метода и выведенного уравнения линейной регрессии.

[1] Зауэр Е.А. // ХГС. 2010. Т. 501. № 11. С. 1638.

[2] Зауэр Е.А., Зауэр О.А. // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 4. С. 681.

[3] Зауэр Е.А., Зауэр О.А. // ЖОХ. 2010. Т. 80. № 8. С. 1365.

[4] Зауэр Е.А., Зауэр О.А. // ЖОХ. 2010. Т. 80. № 10. С. 1663.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАЛАТА ЖЕЛЕЗА (II) И НЕОДИМА

**Зеленов В.И., Стороженко Т.П., Шабанова И.В.**

*ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»,  
350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149,  
[science@kubsu.ru](mailto:science@kubsu.ru)*

Ранее нами были синтезированы ряд комплексных соединений [1]. Однако синтез гетерометаллических малатов железа и неодима вызывает ряд затруднений. Это связано с тем, что при применении стандартной методики с использованием пиридина образуется не целевое гетерометаллическое соединение, а смесь веществ, в том числе, и гидроксидов железа.

В связи с вышеизложенными причинами, нами была применена методика электрохимического синтеза с растворимым анодом. Анод, спрессованный из железного порошка, помещали в электрохимическую ячейку, в которой находилась смесь растворов солей неодима и яблочной кислоты, поскольку хорошо известно, что при электрохимическом растворении железа в растворе образуются соединения железа (II). В раствор подавали кислород для доокисления железа до Fe (III).

Полученный в результате процесса осадок отделяли, высушивали до постоянной массы и анализировали стандартными химическими и физико-химическими методами.

Наиболее сложной задачей является доказательство образования гетерометаллического соединения.

Поэтому нами был предложен подход, основанный на прямом калориметрическом определении термодинамических функций исследуемых процессов, что позволило не только доказать факт образования гетерометаллического соединения, но и рассчитать потенциал Гиббса его образования.

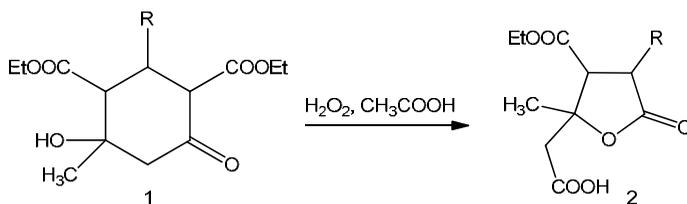
[1] Зеленов В.И., Шабанова И.В., Стороженко Т.П. Экологический вестник научных центров стран ЧЭС, 2004, № 3, с.86-90.

# ОКИСЛЕНИЕ ДИЭТИЛ 2-АРИЛ-4-ГИДРОКСИ-4-МЕТИЛ-6-ОКСОЦИКЛОГЕКСАН-1,3-ДИКАРБОКСИЛАТОВ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Зинина Е.А., Сорокин В.В.

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, e-mail: evgeniyaz@rambler.ru*

Впервые изучено окисление диэтил 2-арил-4-гидрокси-4-метил-6-оксоциклогексан-1,3-дикарбоксилатов (1) под действием 30%-ной перекиси водорода. Реакцию проводили в среде уксусной кислоты при 95 °С в течении 8 часов. Из реакционной смеси выделены 4-арил-2-метил-2-карбоксиметил-3-этоксикарбонилдигидрофураноны-5, состав и строение которых доказаны с помощью элементного анализа, спектров ЯМР и (для фенилзамещённого дигидрофуранона) РСТА.



В спектре ЯМР<sup>1</sup>H присутствуют сигналы протонов метиленового звена, метиновых протонов гетероцикла, одной метильной и одной сложноэфирной групп, а также уширенный сигнал протона карбоксильной группы. В спектре ЯМР<sup>13</sup>C имеются сигналы трех карбонильных углеродов.

Вероятно, взаимодействие протекает через окислительное расщепление циклогексанового кольца, характерное для реакций Байера-Виллигера, с последующей лактонизацией промежуточной образующейся 2-арил-3-этоксикарбонил-4-гидрокси-4-метилгександиовой кислоты.

## ТЕРМОГЕТЕРОЛИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МАСЕЛ

**Золотов В.А.**

*ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»,  
121467, Россия, г. Москва, ул. Молодогвардейская, 10,  
[vaz59@list.ru](mailto:vaz59@list.ru)*

При работе в узлах трения углеводородные масла претерпевают необратимые коллоидно-химические превращения, сопровождающиеся окислением и термокаталитической деструкцией и, в целом, снижением эксплуатационных свойств.

Для получения кинетических характеристик окисления масла подвергали лабораторному высокотемпературному окислению в объёме как в присутствии медного катализатора и промотора окисления - нафтената меди, так и без них. При оценке показателей кинематической вязкости, кислотного числа и термоокислительной стабильности масел и интегрального параметра спектра их поглощения в диапазоне длин волн 190–1100 нм установлена соответствующая кинетическим представлениям симбатность их изменения.

Обоснование полученного значения показателя термоокислительной стабильности масел целесообразно с позиций кинетической теории жидкостей по Френкелю, когда окисление масла протекает практически в отсутствие энергии активации, а реакция окисления углеводородов при этом сопровождается гармоническими колебаниями и рекомбинацией ионов, атомов и свободных радикалов, протекает со скоростью, близкой к скорости диффузионных встреч в растворе, и зависит от степени диффузии кислорода. В результате реализации свободно-радикального механизма тонкослойного окисления углеводородов масел на поверхности металла отмечено подтверждение закона Стокса – Эйнштейна, согласно которому значение коэффициента диффузии  $D$  обратно пропорционально вязкости жидкости.

При окислении первоначально окисленных в объёме масел в последующем в тонком слое на поверхности металла при темпе-

ратуре  $T$  процесс гетеролиза протекает по сопровождающейся разрывом  $C=C$  связей электрофильной реакции, когда электронная пара остается у атома  $C$ , образуется карбанион и отмечается дальнейшая конденсация полициклических углеводородов по одноимённым циклам. При этом с увеличением времени и глубины окисления вязкость масел повышается, а концентрация летучих соединений в них и скорость диффузии кислорода снижается. Таким образом, в результате протекания процесса поликонденсации и последующей полимеризации в окисленном слое масла создаётся кристаллическая решётка.

Оцениваемый показатель предлагается условно именовать термогетеролитическим состоянием масла (ТГ-состояние), являющегося интегральной характеристикой термодинамического состояния масла. ТГ-состояние масла  $\theta$  предлагается рассчитывать как площадь прямоугольного треугольника, образуемого при аппроксимации полученных зависимостей показателя термоокислительной стабильности от времени окисления масла. Интегральный параметр спектра поглощения в нанометровом диапазоне длин волн  $\lambda$  представляет собой величину, рассчитываемую как площадь прямоугольного треугольника, образуемого на характеристической длине волны.

Скорость окисления масел рассматривали с позиций основных положений термодинамики неравновесных фазово-открытых полидисперсных систем с учётом интегрального параметра потока Квинке. Это позволило обосновать информативность, симбатность и корреляцию изменения ТГ-состояния масел и интегрального параметра спектра поглощения в нанометровом диапазоне длин волн, учитывающих условия протекания окисления масел в диффузионном и кинетическом режиме.

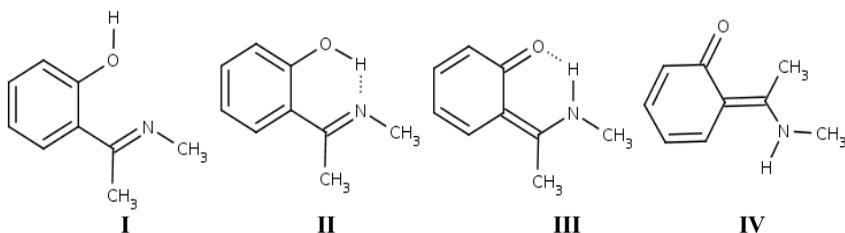
Учитывая корреляцию показателя ТГ-состояния масла с показателями изменения интегрального параметра спектра поглощения в нанометровом диапазоне, вязкости и кислотного числа, представляется возможным установление основных кинетических закономерностей изменения качественного состояния масел в условиях лабораторного высокотемпературного окисления.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТАУТОМЕРИИ ИМИНОПРОИЗВОДНЫХ $\alpha$ -ОКСИАЦЕТОФЕНОНА НЕЭМПИРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Иванов Ю.В.

ФГОУ ВПО «Дальневосточный государственный технический  
рыбохозяйственный университет», Россия, г. Владивосток, ул.  
Луговая 52-б, [iyuv@rambler.ru](mailto:iyuv@rambler.ru)

Производные салицилового альдегида уже в течении длительного времени представляют значительный интерес в связи с их способностью к образованию устойчивых комплексов металлов, аналогичных  $\beta$ -дикетонатным, и находящих широкое применение в лабораторной практике в качестве комплексообразующих агентов. Для соединений этого класса, так же как и для дикетонов, характерна таутомерия водородной связи, имеющая однако, ряд особенностей.



Таутомерные формы иминопроизводных ацетофенона

В частности, наличие бензольного цикла придает стереохимическую жесткость, а переход в иминную форму приводит к нарушению ароматичности, что может быть связано с дополнительными энергетическими затратами.

Целью данной работы было исследование энергетики таутомерных переходов с изменением внутримолекулярной водородной связи O...H и N...H ab initio методами. Расчеты проводились в валентно-расщепленных базисах Попла (STO 6-311G\*) и Хузинаги (aug-cc-pVDZ) в одноэлектронном приближении (RHF) и с поправками по теории возмущения (MP2). Для расчета использовалась программа MPQC [1].

Учет энергии корреляции методом возмущения (см. табл. 1) показывает усиление водородной связи, энергию которой можно ориентировочно оценить из разницы между формами I и II для связи N...H, и III и IV для связи O...H соответственно.

**Таблица 1. Относительная энергия таутомерных форм, кДж/моль**

Метод	I	II	III	IV
RHF/STO 6-311G*	0	-39,24	-57,56	5,15
MP2/STO 6-311G*	0	-50,08	-73,65	-5,10
RHF/aug-cc-pVDZ	0	-42,89	-68,03	-9,40

Как и следовало ожидать, структуры II и III, содержащие внутримолекулярную водородную связь, являются энергетически более выгодными, по сравнению с I и IV. Однако расчеты показали также, что в случае енолизации по атому азота существенного перераспределения электронной плотности в ароматическом цикле не происходит, а следовательно и не происходит нарушения ароматичности в бензольном кольце. Этим можно объяснить значительный энергетический выигрыш при образовании водородной связи в структуре III.

**Таблица 2. Длины связей во фрагменте O - C - C - C - N, Å**

Связь	I	II	III	IV
C-O	1,357	1,342	1,270	1,244
C-C(int)	1,420	1,423	1,461	1,477
C-C(ext)	1,492	1,480	1,423	1,405
C-N	1,287	1,295	1,323	1,348

Геометрические параметры таутомерных структур, полученных в расчетах с учетом корреляционных поправок приведены в табл.2. Можно видеть, в частности, что длина внутрициклической связи C-C(int) при переходе в таутомерные формы III и IV увеличивается, но эти изменения меньше, чем это наблюдается для внешней связи Ph-C.

[1] The Massively Parallel Quantum Chemistry Program (MPQC), Version 2.3.1, Curtis L. Janssen, Ida B. Nielsen, Matt L. Leininger, Edward F. Valeev, Joseph P. Kenny, Edward T. Seidl, Sandia National Laboratories, Livermore, CA, USA, 2008.

## СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

**Иевлев М.Ю., Липин К.В., Ершов О.В.**

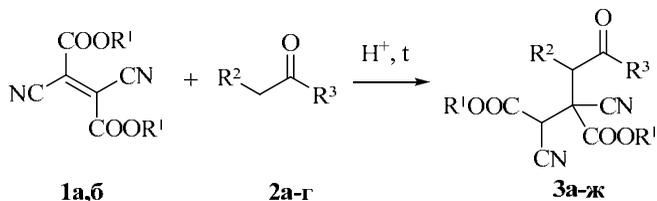
*ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени  
И.Н. Ульянова», 428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр.,  
15; hiliam@bk.ru*

Поиск новых препаративных методов синтеза и модификации известных синтетических лекарственных препаратов, идентичных природным соединениям, является одной из приоритетных задач современной органической и фармацевтической химии.

С этой точки зрения интересна янтарная кислота и ее производные, являющиеся важными интермедиатами в химической промышленности при получении красителей, лаков, инсектицидов и реагентов для фотографии. Сама янтарная кислота один из главных участников цикла Кребса при организации клеточного дыхания, а также антиоксидант и регулятор кислотности (E363) в пищевой промышленности. Эфиры янтарной кислоты в фармацевтике применяются как сырье для производства лекарственных средств седативного, спазмолитического и противоракового действия [1].

Исходя из актуальности данного рода исследований нами был разработан метод синтеза новых производных янтарной кислоты диалкил 2,3-дициано-2-(3-оксоалк-2-ил)сукцинатов – перспективных реагентов органической и фармацевтической химии. Данные соединения были получены в результате взаимодействия электронодефицитных алкенов – диалкил 2,3-дицианофумаратов – с кетонами. Оптимальные условия проведения реакции, установленные опытным путем, включают в себя солянокислый катализ и кипячение реакционной массы с обратным холодильником. Также возможно автоклавирование или интенсификация процесса с помощью ультразвукового излучения.

Таким образом, предлагается следующая схема протекающей реакции:



- 1a, 2a, 3a:** R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>+R<sup>3</sup>=(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>;      **1б, 2a, 3в:** R<sup>1</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup>+R<sup>3</sup>=(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>;  
**1a, 2б, 3б:** R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>+R<sup>3</sup>=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>;      **1б, 2б, 3г:** R<sup>1</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup>+R<sup>3</sup>=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>;  
**1a, 2в, 3д:** R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>+R<sup>3</sup>=(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>;      **1б, 2г, 3е:** R<sup>1</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>;  
**1a, 2г, 3ж:** R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>.

Структура соединений **3a-ж** предложена на основе данных ИК, <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии. Строение соединения **3г** доказано методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Полученные вещества имеют в своей структуре фрагмент сложного эфира янтарной кислоты, что обуславливает их высокую значимость для современной фармацевтической химии, к тому же, наличие нитрильных заместителей, являющихся сильными фармакофорными группами [2], делает данные соединения еще более перспективными в плане изучения их биологической активности. Стоит также отметить, что структурные аналоги 2,3-дициано-2-(3-оксоалк-2-ил)сукцинатов – 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилы широко освещены в научной литературе как реагенты для регионаправленного синтеза гетероциклических структур [3,4].

[1] Янтарная кислота // Химическая промышленность. Информация о химических продуктах, сведения о предприятиях: URL: [http://chemindustry.ru/rus/chemicals/Succinic\\_Acid.php](http://chemindustry.ru/rus/chemicals/Succinic_Acid.php) (2012. 14 мар.)

[2] Fraser F. Fleming, Lihua Yao, P. C. Ravikumar, Lee Funk, Brian C. Shook. Nitrile-Containing Pharmaceuticals: Efficacious Roles of the Nitrile Pharmacophore. J. Med. Chem. 2010, 53

[3] Беликов М.Ю. Взаимодействие 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов с аммиаком и аминами. // Автореф. дис. канд. хим. наук. - Казань. - 2011. - 23 с.

[4] Липин К.В. Взаимодействие 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов с галогеноводородными кислотами. // Автореф. дис. канд. хим. наук. - Чебоксары. - 2009. - 20 с.



## СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИСИЛАНОВ

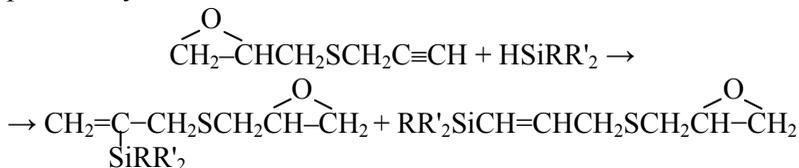
Исмаил-заде А.Ф., Пиркулиева М.С.,  
Мустафаева Н.А., Мустафаев М.М.

*Сумгаитский государственный университет, Az 5008,  
Азербайджан, г. Сумгаит, 43 квартал, СГУ,  
[mustafayev-62@mail.ru](mailto:mustafayev-62@mail.ru)*

Возрастающая потребность к полимерным материалам вызывает необходимость создания новых карбо- и гетерофункциональных мономерных соединений, пригодных для получения на их основе материалов с высокой термостабильностью [1]. В этом аспекте получение серосодержащих непредельных эпоксисиланов представляет определенный практический интерес.

В продолжении исследований в этом направлении, для установления направления реакции присоединения гидридов кремния к ацетиленсодержащим  $\alpha$ -окисям и с целью синтеза непредельных эпоксисиланов содержащих в органической цепи гетероатом серы, мы провели гидросилилирование 3-глицидилтио-1-пропина с триалкилсиланами на катализаторе Спайера [2].

Проведенные исследования показали, что указанное взаимодействие протекает в сторону образования смеси гем- и транс- аддуктов с выходом 80% и более:

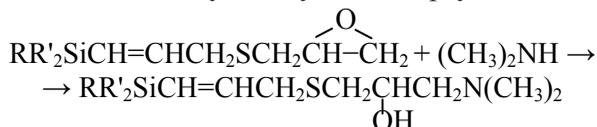


R=CH<sub>3</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (I), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (II), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (III); R=R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (IV).

Протекание реакции по вышеуказанной схеме подтверждено с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также встречным синтезом. Так например, в ИК-спектре эпоксисилана IV имеется

полоса поглощения  $1610\text{ см}^{-1}$ , характеристичная валентным колебаниям  $\text{C}=\text{C}$  связи в группировке  $\equiv\text{Si}-\text{C}=\text{C}-$ , а поглощения в области  $2100-2140\text{ см}^{-1}$  и  $3270-3305\text{ см}^{-1}$ , используемые для распознавания  $\text{HC}\equiv\text{C}-$  группы в спектре отсутствовали. На присутствие оксиранового кольца указывает пик средней интенсивности  $3060\text{ см}^{-1}$  [2].

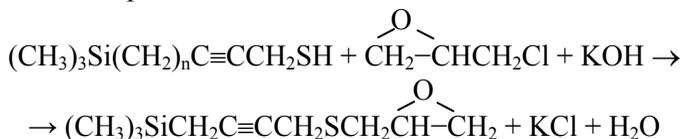
Кроме этого, на наличие эпоксигруппы указывает реакция эпoxисилана IV с диметиламином в присутствии  $\text{KOH}$ , приводящая к соответствующему аминспирту V:



Все это говорит о том, что гидросилилирование 3-глицидилтио-1-пропина протекает в сторону образования смеси двух структурных изомеров.

Следует отметить что, попытка синтезировать серосодержащий эпoxисилан ацетиленового ряда, путем взаимодействия кремнетиола  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{SH}$  с эпихлоргидрином в присутствии  $\text{KOH}$ , не увенчалась успехом. Здесь, в результате нуклеофильной атаки реакционного центра  $\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-$ , прошла иная реакция – реакция расщепления связи –  $\text{Si}-\text{C}_{\text{sp}}$ .

Однако, используя в этой реакции  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{SH}$ , нам все же удалось предотвратить указанное расщепление и тем самым синтезировать желаемое эпoxидное соединение VI ацетиленового ряда:



[1] Исмаил-заде А.Ф. Научные известия СГУ, 2011, т. 11 №2, 68-74.

[2] Исмаил-заде А.Ф., Султанов Р.А., Аллахвердиева Б.Г. «Химия и нефтехимия», 2002, 2 (11), 14-18.

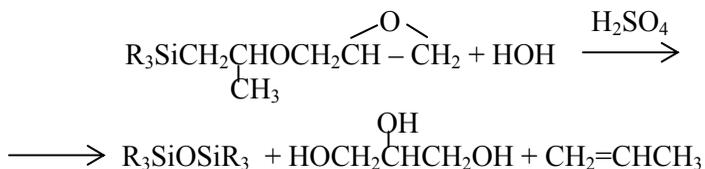
## НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭПОКСИСИЛАНОВ

Исмаил-заде А.Ф., Джавадова С.Г., Сарыев Г.А.

Сумгаитский государственный университет, Аз 5008,  
Азербайджан, г. Сумгаит, 43 квартал, СГУ,  
[mustafayev-62@mail.ru](mailto:mustafayev-62@mail.ru)

Необычайно высокая реакционная способность эпоксидного кольца позволяет кремнийорганическим окисям легко вступать в различные химические превращения, направления которых определяется взаимным расположением эпокси-группы и атома кремния в молекуле окиси [1].

Общеизвестно, что кремнийорганические эпоксисоединения, содержащие глицидилокси группу в  $\gamma$ -положении по отношению к атому Si, легко подвергаются гидратации в присутствии  $H_2SO_4$  с образованием кремнедиолов [2]. Однако, проведенные нами эксперименты показали, что реакция гидратации эпоксисиланов с  $\beta$ -положением глицидилокси группы нацело направляется в сторону образования продуктов так называемого « $\beta$ -распада»:

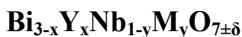


Путь образования продуктов « $\beta$ -распада», сводится к расщеплению связи Si-C<sub>сп</sub>. В то же время при гидратации аддуктов, состоящих из смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -глицидилоксипропилсиланов, наряду с продуктами « $\beta$ -распада» был получен и кремнийсодержащий диол.

[1]. Оширо Вашики, Хирао Тошиказу. Jukagaku, 1983, v. 32, № 7, p. 355-360.

[2]. Кязимов Ш.К., Султанова М.Ш., Аскеров О.В. V-ая Всесоюзная конференция. Тбилиси, 1980, с. 108.

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ



**Каймиева О.С., Шатохина А.Н.,**

**Буянова Е.С., Жуковский В.М.**

*Уральский федеральный университет им. первого Президента  
России Б.Н. Ельцина, 620083, Россия, г. Екатеринбург,  
пр. Ленина, 51; [kaimi-olga@mail.ru](mailto:kaimi-olga@mail.ru)*

Ниобат висмута состава  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  кристаллизуется в структурном типе флюорита ( $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ), имеет высокие значения электропроводности по ионам кислорода, но меньше, чем у оксида висмута из-за малой концентрации вакансий кислорода. Однако при замещении ниобия на другие подходящие катионы, такие как иттрий, цирконий, электропроводность увеличивается по сравнению с недопированным ниобатом висмута.

Настоящая работа посвящена изучению влияния двойного допирования в подрешетку висмута и ниобия на структуру и электропроводность полученных соединений.

В работе проведен синтез и исследована структура сложных оксидов состава  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $\text{M}=\text{Zr}, \text{W}$ ), где  $x$  принимает значения, равные 0.05 и 0.1, а  $y=0.1-0.3$  для соединений с вольфрамом и  $y=0.1-0.5$  в случае допирования цирконием. Данные соединения были получены по стандартной керамической технологии твердофазным синтезом при температуре от 600-850°C (для образцов со значением  $y=0.2-0.5$ ) и 600-920°C (для  $y=0.1$ ) с интервалом 50°C. В качестве исходных соединений были выбраны оксиды  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ .

Методом РФА были установлены области гомогенности синтезированных образцов. Кристаллическая структура соединений описана в рамках кубической ячейки (Пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Рассчитаны параметры элементарных ячеек. Методом лазерной дифракции выполнено определение размеров зерен порошков. Распределение частиц по размерам находится в пределах 0.5-50 мкм. Средний размер частиц составляет 10 мкм.

Для дальнейшего изучения свойств синтезированных образцов порошки были спрессованы и спечены в брикеты.

Электропроводность образцов исследована методом импедансной спектроскопии, в режиме охлаждения в температурном интервале 800-300°C. Построены температурные зависимости электропроводности в координатах  $-\lg \sigma - 1/T$ , подобраны эквивалентные схемы ячеек. Полученный вид зависимостей имеет линейное аррениусовское поведение во всем выбранном температурном интервале.

Исследование морфологии поверхности образцов и энергодисперсионный микроанализ проводили с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA. Изображение получено на основе сигнала вторичных электронов. Показано, что формирующиеся образцы однофазные, определенный с помощью РЭМ состав совпадает с номинальной композицией.

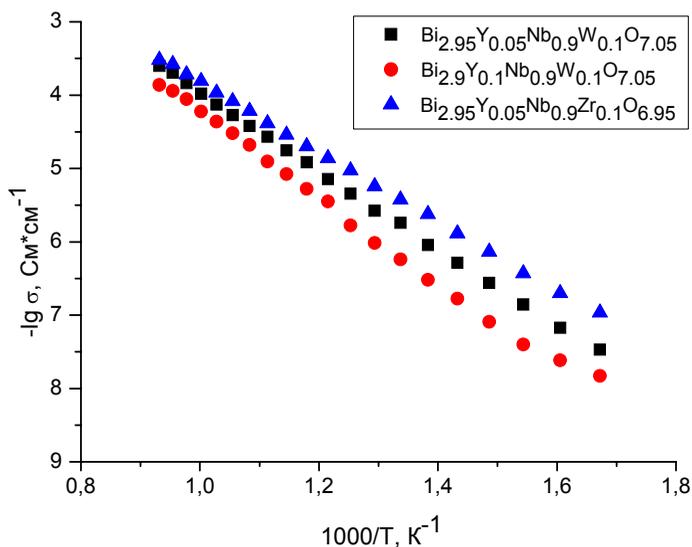


График температурной зависимости электропроводности  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{7\pm\delta}$

# ФОСФАТЫ И ФОСФАТОСИЛИКАТЫ РОМБЭРИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ С АКТИВНЫМ ЦЕНТРОМ Er/Yb ДЛЯ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Канунов А.Е., Горшкова Е.Н.

*ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского», 603950 Нижний Новгород, пр.  
Гагарина, 23; antkan@mail.ru*

В работе исследуются биосовместимые наноструктурированные материалы с высокими эмиссионными характеристиками в видимой области спектра на основе фосфатов семейства  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (NZP) для будущего использования их с целью визуализации живых клеток и тканей (биоимиджинга).

Выполнено кристаллохимическое моделирование соединений из класса фосфатов и фосфатосиликатов NZP строения, содержащих кальций и лантаноиды Er и Yb; проведен их синтез, исследовано влияние выбранной методики на формирование монофазных порошков с ожидаемой структурой и их микроструктуру, исследованы люминесцентные свойства при возбуждении инфракрасным светом (в области высокопрозрачного “терапевтического окна”), и оценена биосовместимость (стабильность в физиологическом растворе, токсикологический тест).

Объекты исследования: фосфаты и фосфатосиликаты Ca, Zr, Er, Yb с различными концентрациями и соотношениями Er и Yb, образующие ряды:  $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (Er, Yb) и  $\text{Ca}_{0.75}\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_{0.5}(\text{PO}_4)_{2.5}$  (Er, Yb).

Соединения получены золь-гель методом. Процесс коллоидообразования в разных опытах проводили при температурах: 1) 0; 2) 20; 3) 80 °С. В некоторых экспериментах использовали действие ультразвука.

Гель нагревали при 90, 600 и 800 °С в течение 24 ч на каждой стадии. В промежутке между ними образцы измельчали, либо эта стадия отсутствовала.

Методы исследования: дифференциально-сканирующая калориметрия, инфракрасная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, атомно-силовая микроскопия, флуоресцентная микроскопия.

Установлено, что соединения с ожидаемой структурой NZP образовались при  $T_{\text{кон.}}=800^{\circ}\text{C}$ . Выбраны оптимальные условия синтеза для формирования кристаллического монофазного продукта со средним размером частиц  $r \sim 55 \pm 15$  нм с нормальной функцией распределения по размеру  $r$ .

Для спектров люминесценции фосфатов, содержащих Er и Yb, характерны две области эмиссии: в видимой и ближней инфракрасной областях спектра при возбуждении от ИК источника ( $\lambda = 0.977$  мкм): 0.525 и 1.55 мкм, соответственно. Время затухания люминесценции составило  $\sim 3$  мс (для  $\lambda = 1.55$  мкм) и уменьшалось с увеличением общей концентрации  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  во всех образцах. Люминесценция в видимой области спектра характеризуется интенсивностью достаточной для обнаружения невооруженным глазом.

Полученные нанопорошки исследованы на биосовместимость (тест с нейтрофилами -  $2 \cdot 10^6$  клеток/мл, фосфат -  $10^{-4}$  мг/л, пропидиум иодид; флуоресценция погибших клеток). Жизнеспособность нейтрофилов после 30 мин инкубации с фосфатами сохраняется на уровне 95–98%.

Проведены гидролитические испытания в физиологическом растворе (статический режим,  $T = 37^{\circ}\text{C}$ , 28 сут). Оценено влияние кислотности среды. Рассчитаны скорости миграции ионов  $\text{Ca}^{2+}$  (средняя скорость  $R_{\text{min}} = 2.4 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>·сут).

В целом на основании полученных результатов по элементному составу соединений, их микроструктуре, оптическим свойствам и биосовместимости заключаем, что представленные материалы соответствуют требованиям для биоимиджинга.

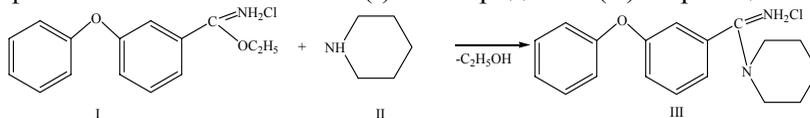
# СИНТЕЗ ПИПЕРИДИНО-3-ФЕНОКСИФЕНИЛАМИДИНА

Каратаева Е.А., Корчагина Т.К., Попов Ю.В.

ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», 400005, Россия, г. Волгоград, пр. Ленина, 28;  
[korolevavstu@yandex.ru](mailto:korolevavstu@yandex.ru)

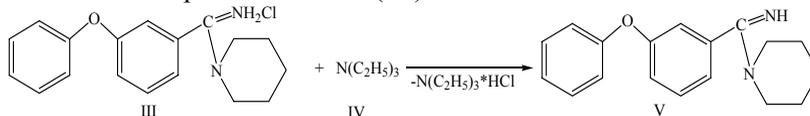
Большой практический интерес в ряду функциональных производных феноксифенила представляют N-замещённые амидины, которые проявляют различные виды биологической активности и могут служить исходными реагентами для синтеза производных, обладающих медико-биологическими свойствами.

Синтез пиперидино-3-феноксифениламидина осуществляли двухстадийным методом через его гидрохлорид (III), который был получен при взаимодействии гидрохлорида этилимидата 3-феноксибензойной кислоты (I) с пиперидином (II) по реакции:



Реакция протекает в среде абсолютного диоксана при температуре кипения (101 °С), в течение 4-х часов, при мольном соотношении гидрохлорид этилимидата: пиперидин, равном 1:1.2.

Свободный пиперидино-3-феноксифениламидин (V) получен при взаимодействии его гидрохлорида (III) с сильным основанием- триэтиламино (IV):



Реакцию проводили при комнатной температуре в среде абсолютного диоксана в течение 2-х часов при мольном соотношении гидрохлорид амидина: триэтиламин, равном 1:1.

Строение и состав синтезированного амидина подтверждено ИК, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопией.

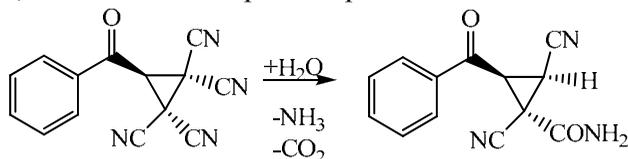
## ГИДРОЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,2,3,3-ТЕТРАЦИАНОЦИКЛОПРОПИЛКЕТОНОВ

Каюков Я.С., Бардасов И.Н.

ФГБОУ ВПО Чувашский государственный университет имени И.Н.Ульянова 428015, Чебоксары, Московский пр., 15; e-mail: kaukovyakov@mail.ru

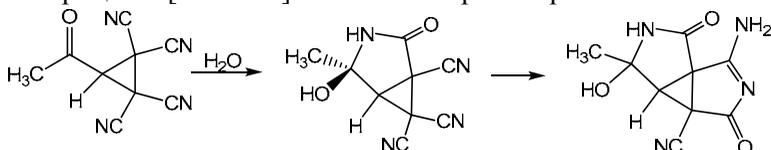
Тетрацианоциклопропилкетоны – легкодоступные реакционноспособные соединения с несколькими электрофильными центрами – удобные предшественники для синтеза полифункциональных гетероциклических соединений. Ранее были изучены их реакции с некоторыми из О-нуклеофилов: со спиртами, оксимами, алкоголями, оксиматами и гидроксидами приводящие соответственно к производным дигидрофурана, пиррола и пирроло[3,4-с]пиридина. Вода в чистом виде или в смеси с другими растворителями часто используется в качестве растворителя для проведения реакций, в то же время она может выступать в качестве О-нуклеофила, поэтому важно знать в какие превращения с ней могут вступать тетрацианоциклопропилкетоны. В связи с этим мы изучили реакции взаимодействия тетрацианоциклопропилкетонов с водой

При взаимодействии бензоилтетрацианоциклопропана с водой превращению подвергаются цианогруппы находящиеся в *транс* позиции по отношению к карбонильной группе, и в результате гидролиза и декарбоксилирования образуется 2-бензоил-1,3-дицианоциклопропанкарбоксамид.

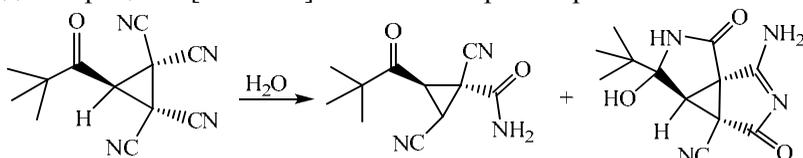


Результат реакции ацетилциклопропана с водой зависит от продолжительности нагрева. При кратковременном нагреве до кипения в процессе участвуют карбонильная и *цис*-цианогруппы

и образуется (1R\*,4R\*,5R\*)-4-гидрокси-4-метил-2-оксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1,6,6-трикарбонитрил. При более продолжительном нагревании гидролизу и гетероциклизации подвергаются так же *транс* цианогруппы, что приводит к образованию 4-амино-7-гидрокси-7-метил-1,9-диоксо-3,8-дiazатрицикло[4.3.0.0<sup>1.5</sup>]нон-3-ен-5-карбонитрила.



В ходе взаимодействия с водой пивалоилциклопропана реализуются оба направления, в результате образуется смесь (1S\*,2S\*,3R\*)-2-пивалоил-1,3-дицианоциклопропанкарбоксамида и 4-амино-7-гидрокси-7-*трет*-бутил-1,9-диоксо-3,8-дiazатрицикло[4.3.0.0<sup>1.5</sup>]нон-3-ен-5-карбонитрила.



Таким образом, можно сделать вывод, что взаимодействие с водой протекает в двух конкурирующих направлениях. В одном из них карбонильная группа не затрагивается. Это направление реакции преобладает в случае циклопропана с ароматическим заместителем и частично реализуется для циклопропана с объемным алкильным заместителем. В альтернативном процессе превращению подвергаются функциональные группы по обе стороны от цикла. На результат реакции, вероятно, влияют как стерический эффект, так и большая активность алифатического карбонила по сравнению с ароматическим. Общим для всех тетрацианоциклопропилкетонов в реакциях с водой является сохранение трехчленного цикла.

*Работа выполнена в рамках государственного контракта № 16.740.11.0335 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».*

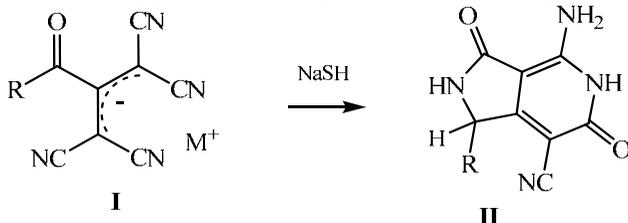
# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-АЦИЛ(АРОИЛ)-1,1,3,3-ТЕТРАЦИАНОПРОПЕНИДОВ С ГИДРОСУЛЬФИДОМ НАТРИЯ

Каюков Я.С., Карпов С.В., Григорьев А.А.

ФГБОУ ВПО Чувашский государственный университет имени И.Н.Ульянова 428015, Чебоксары, Московский пр., 15; e-mail: kaukovyakov@mail.ru

Известно, что взаимодействие 2-ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопренидов I со спиртами и тиолами при кислотном катализе приводит к образованию 2-замещенных производных дигидрофурана. С другой стороны взаимодействие с гидроксидами сопровождается иминолактон-лактамой перегруппировкой. Мы изучили взаимодействие солей I с гидросульфидом натрия.

Было установлено, что взаимодействие солей I приводит к образованию 4-амино-1-арил(алкил)-3,6-диоксо-2,3,5,6-тетрагидро-1H-пирроло[3,4-c]пиридин-7-карбонитрилам II.



Вероятно, реакция в основном идет аналогично взаимодействию с гидроксидами, но на одной из стадий проявляются восстановительные свойства сульфида, в результате чего происходит восстановление ароильного (ацильного) фрагмента.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 16.740.11.0335 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

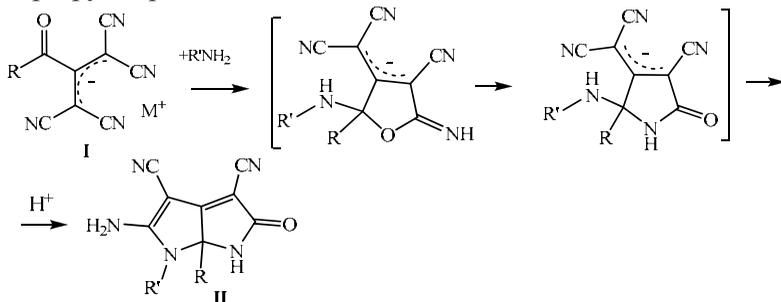
# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-АЦИЛ(АРОИЛ)-1,1,3,3-ТЕТРАЦИАНОПРОПЕНИДОВ С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ

Каюков Я.С., Карпов С.В., Захарова А.А.

ФГБОУ ВПО Чувашский государственный университет имени И.Н.Ульянова 428015, Чебоксары, Московский пр., 15; e-mail: kaukovyakov@mail.ru

Взаимодействие 2-ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопренидов I с нуклеофильными реагентами строения XH (спиртами, тиолами, галогеноводородами) приводит к 2-замещенным производным дигидрофурана.

Продолжая исследования в этом направлении, мы изучили взаимодействие солей I с первичными аминами (нуклеофилами строения XH<sub>2</sub>). В этом случае образующиеся дигидрофурановые интермедиаты способны к иминолактон-лактамной перегруппировке.



Было установлено, что происходит не только перегруппировка фуранового цикла в пиррольный но но дальнейшая гетоциклизация приводящая в итоге к образованию пирроло[2,3-*b*]пиррольной системы соединений (II).

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 16.740.11.0335 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

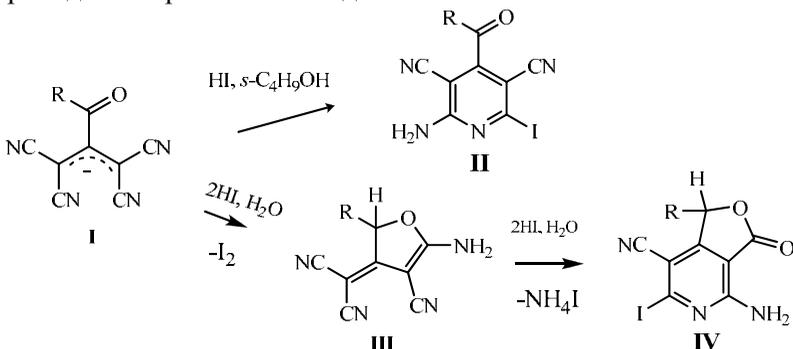
# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-АЦИЛ(АРОИЛ)-1,1,3,3-ТЕТРАЦИАНОПРОПЕНИДОВ С ИОДОВОДОРОДОМ

Каюков Я.С., Карпов С.В., Иванова О.И.

ФГБОУ ВПО Чувашский государственный университет имени И.Н.Ульянова 428015, Чебоксары, Московский пр., 15; e-mail: [kaukovyakov@mail.ru](mailto:kaukovyakov@mail.ru)

2-Ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропеныды – легкодоступные реакционноспособные соединения с несколькими электрофильными центрами – удобные предшественники для синтеза полифункциональных гетероциклических соединений. Ранее было показано, что при действии хлороводородной кислоты они превращаются в производные 2-хлордигидрофурана [1].

Нами установлено, что взаимодействие солей I с иодоводородом в зависимости от условий реакции может приводить к трем типам соединений.



В среде *втор*-бутанола образуются производные пиридина II. В водной среде при кратковременном нагревании образуются производные дигидропиридина III, а при кипячении – фуropyридина IV.

[1] Карпов С.В., Каюков Я.С., Бардасов И.Н., Каюкова О.В., Липин К.В., Насакин О.Е. *ЖОрХ*. 2011, 47, 1467.

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ОСНОВНОМ ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

**Кирилин А.Д., Шелудяков В.Д., Белова Л.О.**

*ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет  
тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова»,  
119571, Россия, г. Москва, пр. Вернадского, 86;  
[kirilinada@rambler.ru](mailto:kirilinada@rambler.ru)*

В настоящее время разработано достаточно большое количество методов получения органических изоцианатов. В промышленных же условиях реализовано лишь несколько из них. Прежде всего, это фосгенный и сульфатный методы.

Однако, низкая технологичность и высокая опасность, а также отсутствие достаточной сырьевой базы делают данные методы не всегда приемлемыми.

Особенно это касается метилизоцианата (метилизоцианат – сильный лакриматор с температурой кипения 38°C, очень чувствителен даже к следовым количествам влаги, имеет ограниченные сроки хранения и начинает «полимеризоваться» со взрывом от присутствия практически любых посторонних примесей в зоне его хранения). Обладая такими свойствами, метилизоцианат, тем не менее, является исходным сырьем при получении многих ценных в прикладном плане соединений, особое место среди которых занимают гербицид «СЕВИН» и лекарственный препарат «ПАРМИДИН».

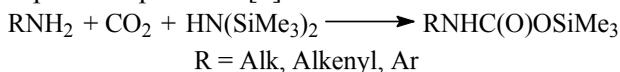
Разработанные совместно на кафедре химии и технологии элементоорганических соединений К.А. Андрианова и в ГНИИХТЭОС (лаборатория В.Д. Шелудякова), так называемые кремнийорганические методы, являются практически безотходными и позволяют получать большое разнообразие органических продуктов, в том числе и такие труднодоступные как метилизоцианат и β-хлорэтилизоцианат.

Первый из них предусматривает использование в классической реакции с фосгеном аминов в, так называемой, «силильной форме». Однако, как оказалось, этот метод не

является универсальным и в ряде случаев не позволяет получать любые изоцианаты.

Дальнейшим развитием силильного варианта синтеза органических изоцианатов является обнаруженная возможность использования в качестве исходного сырья других кремнийазотсодержащих соединений, например, O-силилуретанов [1].

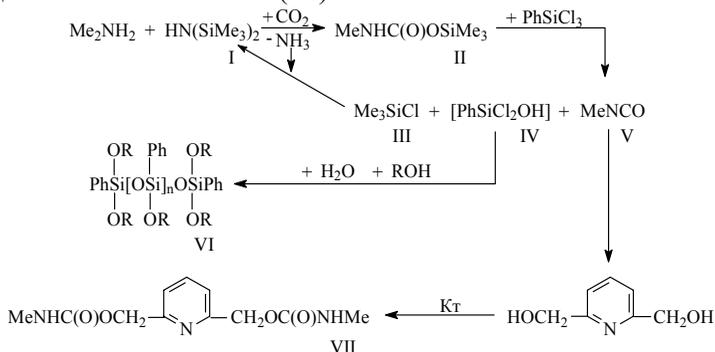
Эти продукты стали доступными в результате открытия нами одностадийного метода их получения – реакции N-силоксикарбонилирования [2].



Метод не только позволяет получать органические изоцианаты без применения фосгена, но и исключает необходимость использования давления и высоких температур.

Например, метилизоцианат (V) получали в две стадии. На первой, с помощью реакции N-силоксикарбонилирования, синтезировали O-силилуретан (II), а на второй, проводили его пиролиз в присутствии фенилтрихлорсилана.

Образовавшиеся отходы утилизировали. Триметилхлорсилан, путем аммонолиза, превращали в исходный гексаметилдисилазан (I), а «силанол» (IV) – в силоксановую жидкость типа ПФГОС-4 (VI).



[1] Кирилин А.Д., Шелудяков В.Д., Горлов Е.Г., Миронов В.Ф. Прикладное использование кремнийорганических уретанов. М., НИИТЭХИМ, 1979, 46с.

[2] Кирилина Н.И., Шелудяков В.Д., Кирилин А.Д., Миронов В.Ф. Двуокись углерода в химии кремнийорганических соединений. М., НИИТЭХИМ, 1980, 43с.

# ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПОЛИСАХАРИДА ЦВЕТКОВ ПИЖМЫ ОБЫКНОВЕННОЙ

**Кириченко Е.Е., Сычев И.А., Фролова М.А.**

*ГБОУ ВПО «Рязанский медицинский университет имени  
академика И.П. Павлова», 390026, г.Рязань, ул.  
Высоковольтная, 9; [avikon3412@yandex.ru](mailto:avikon3412@yandex.ru)*

Наличие свободных карбоксильных групп у пектиновых полимеров обуславливает их способность образовывать нерастворимые соли с поливалентными, в том числе тяжелыми и радиоактивными металлами и выводить их из организма при экологических и профессиональных интоксикациях.

Объектом настоящего исследования служил полисахаридный комплекс, выделенный из цветков пижмы обыкновенной экстракцией 1М раствором оксалата аммония с последующей очисткой спиртом этиловым, ацетоном и эфиром [1]. Полисахаридный комплекс представляет собой вещество светло-серого цвета, выход которого составил 6,5%.

Содержание свободных карбоксильных групп определяли методом алкалометрии (индикатор – фенолфталеин). Результаты представлены в таблице 1.

**Таблица 1**  
**Результаты количественного определения свободных карбоксильных групп полисахаридов цветков пижмы обыкновенной**

	Масса навески, г	Содержание свободных карбоксильных групп, %	Метрологическая характеристика
Полисахарид цветков пижмы обыкновенной	0,1501	16,00	$X_{cp} = 15,66$ $S=0,6598$ $S_{cp} = 0,2693$ $\varepsilon, \% = 4,79$ $\varepsilon_{gr} = 10,87-20,45$
	0,1520	15,78	
	0,1492	14,76	
	0,1512	15,89	
	0,1531	16,99	
	0,1513	14,57	

В разных сериях полисахарида цветков пижмы обыкновенной найдено 14,57-16,99% свободных

карбокисильных групп (относительная ошибка не превышает 4,79%).

Комплексообразующую способность изучали по возможности связывания катионов s-, p- и d-элементов с 0,1%-ным раствором полисахарида цветков пижмы обыкновенной. Полученные результаты представлены в таблице 2.

**Таблица 2**

**Комплексообразующая способность полисахаридов цветков пижмы обыкновенной**

Катионы s-, p- и d-элементов	Результат взаимодействия
K <sup>+</sup>	-----
Na <sup>+</sup>	-----
Mg <sup>2+</sup>	-----
Zn <sup>2+</sup>	Зеленоватый студенистый осадок
Sr <sup>2+</sup>	Желтоватый студенистый осадок
Ag <sup>+</sup>	Белый студенистый осадок
Pb <sup>2+</sup>	Желтоватый студенистый осадок
Ni <sup>2+</sup>	Зеленоватый студенистый осадок
Cu <sup>2+</sup>	Голубой студенистый осадок
Mn <sup>2+</sup>	Белый осадок
Al <sup>3+</sup>	Белый студенистый осадок
Co <sup>2+</sup>	-----
Ca <sup>2+</sup>	Белое помутнение
Cd <sup>2+</sup>	Белый студенистый осадок
Li <sup>+</sup>	-----
Fe <sup>3+</sup>	Зеленый студенистый осадок
Fe <sup>2+</sup>	Грязно-зеленый студенистый осадок
Bi <sup>3+</sup>	Белый студенистый осадок
Ba <sup>2+</sup>	Белый студенистый осадок
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-----
Hg <sup>2+</sup>	Белый желеобразный осадок
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Белый осадок

Полученные данные свидетельствуют о высокой комплексообразующей активности полисахарида цветков пижмы обыкновенной, что дает возможность использовать его в качестве как антидот при отравлениях тяжелыми металлами.

[1] Кочетков Н.К. Химия углеводов/ Н.К. Кочетков. – М.: Изд. «Химия», 1967. – 672 с.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ РЯДА ЦИКЛОАЛКАНОВ В РАМКАХ QTAIM

**Коробейников П.А., Чернова Е.М.,  
Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.**

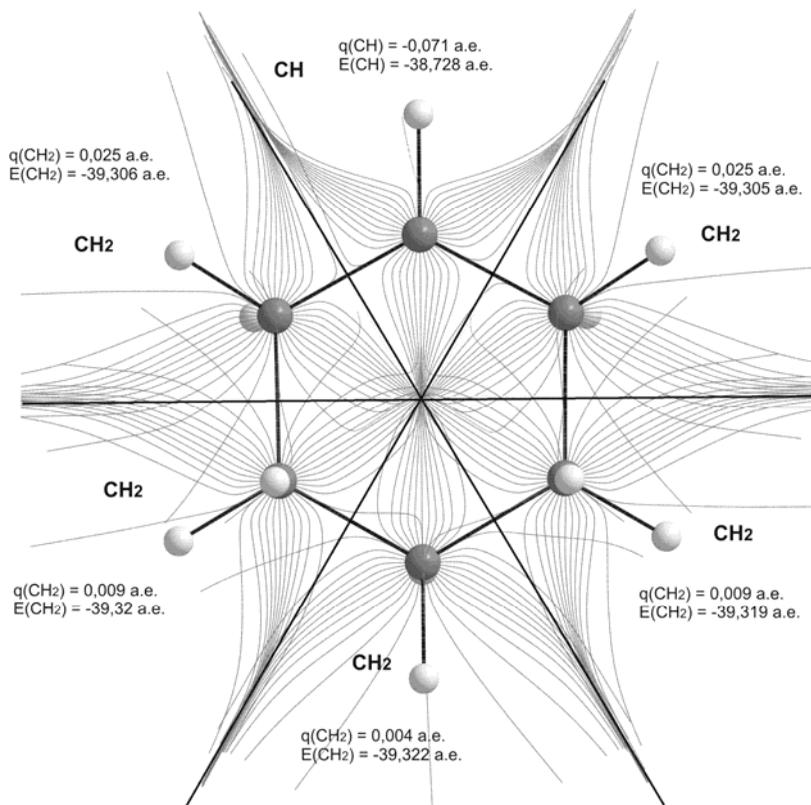
*ФГБОУ «Тверской Государственный Университет», 170100,  
Россия, г. Тверь, ул. Желябова, 33; darkpaxa@yandex.ru*

Квантовомеханическая «теория атомов в молекуле» (QTAIM) Р. Бейдера представляет молекулу в виде совокупности эффективных «топологических» атомов [1]. Границы эффективных атомов определяются из равенства нулю потока вектора градиента электронной плотности. В рамках QTAIM на основании фундаментальных квантовомеханических постулатов введены процедуры расчета свойств как "топологических" атомов, так и составленных из них фрагментов. Это позволяет исследовать с точки зрения квантовой механики явление взаимовлияния атомных группировок, образующих соединение.

Особый интерес представляет изучение электронного строения соединений со свободной валентностью – свободных радикалов ( $R^\bullet$ ) в связи с их высокой реакционной способностью.  $R^\bullet$  являются основными интермедиатами цепных реакциях, протекающих в технологических, биологических и природных процессах, в том числе в процессах горения и детонации.

Нами было изучено распределения электронной плотности в циклоалканах и их радикалах. Оптимизация геометрии всех веществ была проведена с помощью пакета прикладных программ Gaussian 03 [2] посредством метода B3LYP в базисе 6-311++G(3df, 3pd). Электронные характеристики "топологических" атомов были рассчитаны с помощью программы AimAll [3]. На Рис. 1 изображено поле градиента электронной плотности радикала циклогексана с вычисленными в рамках QTAIM зарядами и энергиями соединения составляющих атомных группировок. Параметры групп  $C^\bullet H$ - и  $-CH_2$ - были составлены из параметров соответствующих атомов.

Было проведено сравнение электронных характеристик циклоалкильных радикалов с характеристиками исходных циклоалканов. Выявлена дальность влияния свободной валентности и определены переносимые (стандартные) группы. Найдены количественные меры индуктивных эффектов.



**Рис. 1. Векторное поле градиента электронной плотности циклогексана.**

- [1] Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001, -528 с.  
 [2] Gaussian 03. Revision E.1./M.J.Frisch et al./, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003  
 [3] AIMALL (version 10.05.04), Todd A.Keith 2010 (aim.tkgristmill.com)

## НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ РЕЗОРЦИНАРЕНА

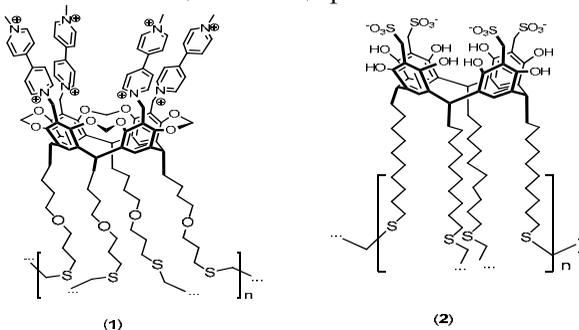
Краснова Е.Г.<sup>1</sup>, Ивкова Г.А.<sup>1</sup>,  
Зиганшина А.Ю.<sup>2</sup>, Коновалов А.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО “Казанский национальный исследовательский  
технологический университет” 420015, Казань, ул. К. Маркса,  
68; [keg.krasnowa@mail.ru](mailto:keg.krasnowa@mail.ru)

<sup>2</sup>ФГБУН Институт органической и физической химии им. А.Е.  
Арбузова Казанского научного центра Российской академии  
наук, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8

В последние годы вызывает большой интерес использование принципов самоорганизации для получения наноразмерных систем с определенной структурой и свойствами. Самоорганизация позволяет упорядочить функциональные элементы в заданном направлении и получать системы единого размера.

Нами получены новые амфифильные производные резорцинарена, содержащие редокс-(виологеновые (1)) ( и pH-(сульфонатные (2)) активные группы на верхнем ободе и алкеновые гидрофобные фрагменты на нижнем ободе. Широким набором физико-химических методов нами показано, что полученные соединения образуют наноразмерные упорядоченные структуры в водной среде. Полимеризацией полученных структур нами выделены новые стабильные органические наночастицы со специфическими свойствами.

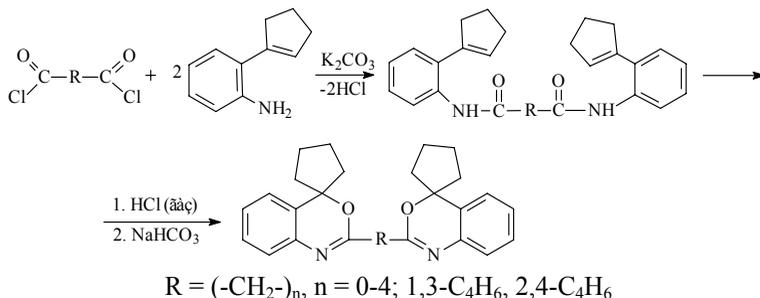


# СИНТЕЗ 3,1-БЕНЗОКСАЗИНОВ НА ОСНОВЕ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Красько С.А.

ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной  
технический университет, 450062, Россия, г. Уфа,  
ул.Космонавтов 1; e-mail: [ksa.85@mail.ru](mailto:ksa.85@mail.ru)

3,1-Бензоксазины являются оригинальными химическими системами, обладающими выраженной биологической активностью и являются полупродуктами в синтезе алкалоидов, лекарств и средств, применяемых в сельском хозяйстве [1]. Интересным представлялся синтез бензоксазиновых соединений, содержащих в своем составе три атома азота, как перспективных биологически активных веществ.



С целью получения бензоксазиновых соединений, в результате взаимодействия хлорангирида дикарбоновой кислоты с *орто*-циклопентениланилином в  $CH_2Cl_2$  в присутствии  $K_2CO_3$ , синтезированы амиды различного строения, через раствор которых в  $CH_2Cl_2$  барботировали газообразный  $HCl$ , в результате образовывалась соль. Обработка полученного гидрохлорида 10%-ным водным раствором  $NaHCO_3$  приводила к бензоксазинам с выходом 60-80%.

Циклизация амидов щавелевой, малоновой и янтарной кислот под действием газообразного хлороводорода, а также трифторуксусной кислоты не дала целевых бензоксазинов, что

можно объяснить стерическими факторами; отсутствие или же незначительная длина метиленового мостика и, следовательно, близкое расположение двух карбоксильных групп, вероятно, служит стерическим препятствием к образованию двух 3,1-оксазиновых циклов на близком расстоянии друг от друга. Однако, начиная с  $n = 3$  (глутаровая кислота), стерический фактор перестает влиять на структурообразование гетероциклов и циклизация приводит к образованию целевых ди-3,1-бензоксазинов [2].

[1] Громачевская Е.В., Квитковский Ф.В., Косулина Т.П. и др. ХГС, 2003, 2, 163-183.

[2] Красько С.А. Производные 2-арилспиро[3,1-бензоксазин-4,1'-циклопентана]: синтез, свойства и приложение к радикальной полимеризации. Дисс. ...канд. хим. наук, Уфа, 2011, 140.

## **НОВЫЕ ДЕЗИНФЕКТАНТЫ НА ОСНОВЕ ПЕРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА**

**Крупина Н.С., Соколова И.С., Зиновьева Е.Г.,  
Ефимов В.А., Сапожников С.П.**

*ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им.  
И.Н. Ульянова», 428000, Россия, г. Чебоксары, Московский  
пр.15; zinelgen@mail.ru*

Дезинфектанты должны быть эффективными и безопасными. Эффективность определяется шириной и силой противомикробной активности, безопасность обусловлена избирательностью токсического действия. В данной работе получены и изучены физико-химические характеристики и бактерицидная активность пероксидных соединений титана общей формулы  $K_xTiO_y$ , где  $x=2-4$ ,  $y=4-8$ . Полученные продукты представляют собой стабильные при хранении кристаллические вещества от белого до светло-желтого цвета, хорошо растворимые в воде и не растворимые в органических растворителях. В виде водных растворов вещества стабильны в щелочной и нейтральной среде. Калиевые пероксидные производные титана, представляющие собой нетоксичные,

кристаллические вещества, обладают высокой стабильностью при хранении, как в сухом виде так и водных растворов. Порошкообразный вид продукта позволяет выпускать его в форме таблеток.

В ходе проведения микробиологических исследований, установлена высокая бактерицидная активность водных растворов пероксидных соединений титана по отношению к микроорганизмам *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*, как в простых так и в коллоидных системах и молочнокислым бактериям. Полученные результаты указывают на потенциальную возможность создания на основе пероксидных соединений титана эффективных и нетоксичных дезинфицирующих, дезодорирующих, антисептических и консервирующих составов, которые могут найти применение в медицине и бытовых средствах.

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФЕНИЛФОСФАЗИНОВ АДАМАНТАНОИЛДИАЗОМЕТАНА С ПРОИЗВОДНЫМИ ФУРАН-2,3-ДИОНА**

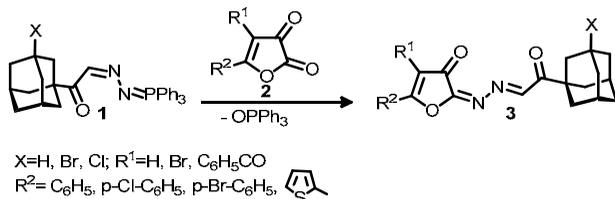
**Кузнецов А.С.<sup>1</sup>, Пулина Н.А.<sup>1</sup>, Рубцов А.Е.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ГБОУ ВПО «Пермская государственная фармацевтическая академия Минздравсоцразвития России» 614990, Россия, г. Пермь, ул. Полевая, 2, [alexanderiv.88@mail.ru](mailto:alexanderiv.88@mail.ru)

<sup>2</sup> ГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», 614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Ранее установлено, что взаимодействие трифенилфосфазинов диазосоединений с кислородсодержащими 2,3-диоксогетероциклами протекает по механизму аза-Виттига с образованием соответствующих 2-метиленгидразонопроизводных [1]. Введение адамантана в качестве фармакофорного фрагмента позволяет получать соединения с потенциальной биологической активностью. Нами проведён ряд превращений трифенилфосфазинов 3-Р-адамантаноилдiazометана (1) в

реакции с производными 4-R-фуран-2,3-диона (2) и выделены соединения 3:



Строение гидразонопроизводных 3 доказано ИК-, ЯМР<sup>1</sup>H-спектроскопией. Изучается противомикробная, анальгетическая, противовоспалительная активность соединений 3.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (11-03-00882-а).*

[1] Залесов В.В., Пулина Н.А., Андрейчиков Ю.С. *ЖОрХ*, 1989, 25 (5), 1054-1059.

## ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ НЕНАСЫЩЕННОСТИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ НА РЕЗУЛЬТАТ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С м-ХЛОРНАДБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ И ОЗОНОМ

**Куковинец О.С., Плакушкина Д.Ю.,  
Ямансарова Э.Т., Абдуллин М.И.**

*ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет»,  
450014, Россия, г. Уфа, ул. Мингажева, 100, [if\\_bsu@mail.ru](mailto:if_bsu@mail.ru)*

Наиболее важными продуктами окисления высших жирных кислот *in vivo* являются оксилипины, к которым относятся ацетогенины, тромбоксаны, лейкотриены и простаноиды [1]. Известно также, что важное значение в химии живых систем имеют перекисные соединения, образующиеся при окислении высших жирных кислот, которые оказывают влияние на функциональное состояние клеточных мембран, способствуют интенсификации ферментных систем, оказывают регенеративное и ранозаживляющее действие.

Путём направленного введения кислородных функций в различные положения углеводородного остатка жирной кислоты можно получить соединения, являющиеся представителями многочисленного класса окисленных липидов [2]. Кроме этого

введение гидроксильной функции, склонной к образованию водородных связей, в структуру жирной кислоты при кристаллизации позволяет упорядочить структуру кристалла и получить материалы по своим свойствам приближенные к свойствам жидких кристаллов. [3]

При изучении процессов окисления ненасыщенных жирных кислот нами осуществлено два подхода. Во-первых, эпоксидование линолевой и линоленовой кислот действием *m*-PBCA. Во-вторых, дозированное окисление озоном.

Регулированием соотношения реагента и субстрата реакция взаимодействия с окислителем может быть направлена в сторону образования продуктов моно-, ди- и триэпоксидования. Установлено, что моноэпоксидование метилового эфира линоленовой кислоты нерегиоспецифично и образуется смесь моноэпоксидов. О большей реакционной способности  $\Delta^{12}$ -двойной связи для продукта эпоксибования линоленоата говорит наличие практически идентичных сигналов углеродных атомов двойных связей при 123.7 (123.8) и 132.3 (132.4) м.д. и единственного сигнала углеродных атомов эпоксидного цикла. В качестве основного продукта эпоксибования линоленовой кислоты на две двойные связи был выделен диэпоксид, с симметричным расположением эпокси-групп по первой и второй двойным связям, что свидетельствует о влиянии реакционной среды на конформационные изменения молекулы в растворе.

С целью введения триоксоланового цикла в структуру эфиров олеиновой, линолевой и линоленовой кислот изучено их взаимодействие с эквимоллярным количеством озона в апротонном растворителе при -25 - 0°C. Обнаружено, что динамика изменения перекисного числа зависит от степени ненасыщенности жирной кислоты. Увеличение числа метиленразветвлённых двойных связей в её молекуле способствует стабилизации перекисей, а в случае линоленовой кислоты и их накоплению во времени, в то время как озониды олеиновой кислоты неустойчивы и быстро разлагаются при комнатной температуре.

С использованием данных ЯМР<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопии предложен вероятный путь распада озонида олеиновой кислоты.

По-видимому, накопление перекисных соединений при озонолизе линоленовой кислоты катализируется образующимися в ходе распада озонидов перекисными соединениями.

[1] Племенков В.В. Введение в химию природных соединений. - М.: Химия, 2001. - 114 с.

[2] Van Ornum S.G., Champeau R.M., Pariza R. Ozonolysis Application in Drug Synthesis. Chem. Rev., 2006. – P. 106 .

[3] Charman W. // J. Med. Chem., 2002. – P. 4321.

## **ПОВЫШЕНИЕ ОСНОВНОСТИ ГИДРОКСОХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ**

**Лайнер Ю.А.<sup>1</sup>, Мильков Г.А.<sup>1</sup>, Самойлов Е.Н.<sup>1</sup>, Усманов Р.С.<sup>1</sup>, Гетманцев С.В.<sup>2</sup>, Сычев А.В.<sup>2</sup>, Рашковский Г.Б.<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук (ИМЕТ РАН), 119991, Россия,  
г. Москва, Ленинский пр., 49, [lainer4@yandex.ru](mailto:lainer4@yandex.ru)*

*<sup>2</sup>ОАО «Аурат», 125438, Москва, 4-ый Лихачевский пер., д.6;  
[test@aurat.ru](mailto:test@aurat.ru)*

В настоящее время в качестве коагулянта для очистки воды широко используется гидроксохлорид алюминия (ГОХА) повышенной основности. Перспективными методами повышения его основности являются электрохимические и с введением металлического алюминия.

Выполнены работы по изучению электрохимического поведения металлического алюминия в растворах гидроксохлорида алюминия, которые установили, что скорость электрохимических процессов катодного удаления ионов водорода определяется величиной предельного катодного тока. Величина предельного тока катодного процесса удаления ионов водорода определяется концентрацией электролита, перемешиванием раствора, температурой. С повышением температуры требуется большая величина катодного тока для удаления ионов водорода из объема раствора, а чем ниже

концентрация электролита  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ , тем большая степень основности образующегося  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ . Оптимальные режимы проведения реакции удаления ионов водорода по мембранной технологии составляют: концентрация  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$  3-4 г/л, сила тока – 1-3  $\text{А}\cdot\text{дм}^2$  при температуре 60-70°C. Проведены исследования по повышению основности растворов гидроксохлорида алюминия в лабораторном электродиализаторе с промышленными растворами методами электролиза и электродиализа. Электродиализатор состоит из четырех камер, разделенных тремя мембранами. I и II, III и IV камеры разделены анионитовой мембраной МА-40; II и III камеры разделены катионитовой мембраной МК-40. Для получения среднеосновного гидроксохлорида алюминия из низкоосновного необходимо в рабочую камеру с гидроксохлоридом ввести 1 катион алюминия и 3 аниона гидроксила по схеме:  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2 + 1\cdot\text{Al}^{+3} + 3\cdot\text{OH}^- \rightarrow 2\cdot\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ . В процессе получения высокоосновного гидроксохлорида алюминия необходимо ввести 3 катиона алюминия и 9 анионов гидроксила по схеме:  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2 + 3\cdot\text{Al}^{+3} + 9\cdot\text{OH}^- \rightarrow 2\cdot\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ . Исследовано влияние концентрации взаимодействующих растворов, конструкции и габаритов камер, силы тока и напряжения на выпрямителе на изменение рН растворов, основности растворов гидроксохлорида алюминия, объемов реагирующих соединений в камерах – серной кислоты, сульфата алюминия, гидроксохлорида алюминия, натриевой щелочи.

В условиях ведения процесса методом электролиза и электродиализа с растворами 5 и 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  достигнуто повышение атомного отношения алюминия к хлору от 0,56 до 0,76 относительных единиц или условно повысилось на 36%. Коэффициент использования электричества по способу электродиализа по оценке составил около 70%.

Другим методом повышения основности является взаимодействие металлического алюминия с раствором гидроксохлорида алюминия. Разработана аппаратурно-технологическая схема повышения основности растворов с использованием металлического алюминия в реакторе с фонтанирующим слоем. Рекомендованы марки сплавов алюминия для ведения этого процесса.

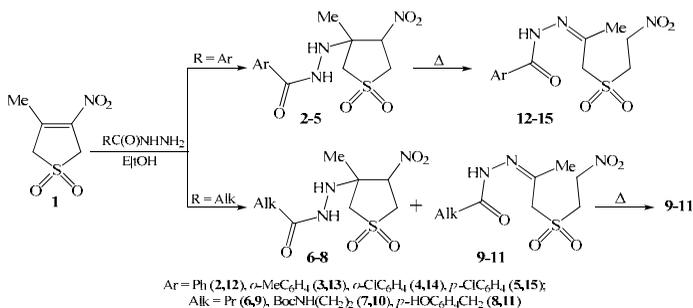
### 3-МЕТИЛ-4-НИТРО-3-ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИД В РЕАКЦИЯХ С АЦИЛГИДРАЗИНАМИ

Лапшина Л.В., Ефремова И.Е.

ФГБОУ ВПО «Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена», 191986, Россия,  
Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48; kohRGPU@yandex.ru

4-Нитро-3-тиолен-1,1-диоксиды являются активными гетероциклическими сульфонитроалкенами, отличающимися разнообразием направлений реагирования с нуклеофилами. Новые варианты превращений выявлены при изучении взаимодействия 3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксида (НТД) с ацилгидразинами.

Показано, что в реакциях НТД **1** с ароилгидразинами (18°C, 1 ч) образуются продукты присоединения **2-5**, а в случае гидразидов алифатических кислот выделяются смеси, содержащие аддукты **6-8** и линейные сульфоны – ацилгидразоны (2-нитроэтилсульфонил)пропанона **9-11**. Нагревание этих смесей приводит к индивидуальным сульфонам **9-11**. Аналогичные продукты – ароилгидразоны **12-15** получены при кипячении аддуктов **2-5** в этаноле (0.5 ч).



Наблюдаемый тандемный процесс включает, по-видимому, стадии Ad<sub>N</sub> и последующего раскрытия сульфоланового цикла промежуточных аддуктов по связи C<sup>3</sup>-C<sup>4</sup>. Мягкие условия этих превращений, очевидно, связаны с влиянием нитрогруппы.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДОВ ИНДИЯ И МЕДИ ГИДРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

Левашова Е.В., Туленин С.С., Марков В.Ф.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина», 620002, Россия,  
Екатеринбург, ул. Мира, 19; [elena-levashova@mail.ru](mailto:elena-levashova@mail.ru)

Полупроводниковому соединению  $\text{CuInS}_2$  уделяется повышенный интерес, так как обладает уникальными свойствами, такими, как: оптимальная ширина запрещенной зоны ( $E_g = 1.55$  эВ) [1,2], большой коэффициент оптического поглощения ( $a > 10 \text{ см}^{-1}$ ) и высокая стабильность характеристик.

Метод гидрохимического осаждения [3,4] был разработан в середине прошлого столетия. Оценивая преимущества метода, нельзя не отметить его высокую производительность, простоту технологического оформления, возможность нанесения пленок на поверхность сложной формы и различной природы.

Расчет базировался на равенстве произведения растворимости твердой фазы сульфида металла  $\text{ПР}_{\text{Me}_2\text{S}_n}$ , являющегося при данной температуре постоянной величиной, произведению активной незакомплексованной формы металла и иона сульфидной серы в растворе (ионное произведение  $\text{ПИ}_{\text{Me}_2\text{S}_n}$ ). Учет степени пересыщения  $\Delta_{\text{кр}}$  позволяет значительно повысить точность прогнозов:

$$\text{ПИ}_{\text{Me}_2\text{S}_n} = \text{ПР}_{\text{Me}_2\text{S}_n} \cdot \Delta_{\text{кр}}$$

В основу термодинамического анализа условий получения сульфида металла положено суммарное уравнение его образования в результате взаимодействия комплексной формы металла с тиомочевинной в щелочной среде по реакции:

$\text{MeL}_n^{2+} + \text{N}_2\text{H}_4\text{CS} + 4\text{OH}^- = \text{MeS} + n\text{L} + \text{CN}_2^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
где  $\text{MeL}_n^{2+}$  – комплексная форма металла.

Для определения областей образования сульфидов индия и меди использовали уравнение

$$pC_H = \frac{1}{m} \cdot pIP_{Me_2S_n} - p\alpha_{Me^{n+}} - \frac{n}{m} \cdot (pk_{H_2S} - 2 \cdot pH_H + \frac{1}{2} \cdot pK_c - \frac{1}{2} \cdot p[N_2H_4CS]_H + \frac{1}{2} \cdot p\frac{\beta_n}{\beta_s}) - \Delta,$$

Анализируя это выражение, можно сказать, что граничные условия образования конкретного сульфида металла определяются соотношением основных параметров системы: рН среды, концентрации тиомочевины, начальной концентрации соли металла и устойчивостью комплексов металла, определяемой концентрацией и природой лиганда.

Прогнозируемые условия осаждения представлены на рис. в координатах  $pC_H = f(pH)$ .

Как видно из рисунка образование  $In_2S_3$  практически исключено, так как более устойчивой фазой является гидроксид индия. Процесс формирования  $Cu_2S$  (кривая 3) имеет высокую вероятность образования в широком интервале рН. Образование же цианамиды меди исключается.

Отмеченные особенности затрудняют возможность совместного осаждения  $In_2S_3$  и  $Cu_2S$ . Необходим тщательный подбор условий образования  $In_2S_3$ , величины рН и температуры.

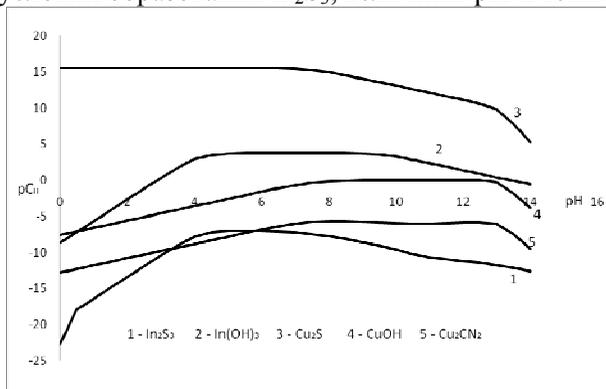


Рис. Граничные условия образования сульфидов  $In_2S_3$  (1) и  $Cu_2S$  (3) гидроксидов  $In(OH)_3$  (2),  $CuOH$  (4),  $CuCN_2$  (5)

[1] Завражнов А.Ю., Наумов А.В., Сергеева А.В. и др. Т-х-фазовая диаграмма системы In-S // Неорганические материалы. 2006.-Т. 42. № 12. С. 1420–1424

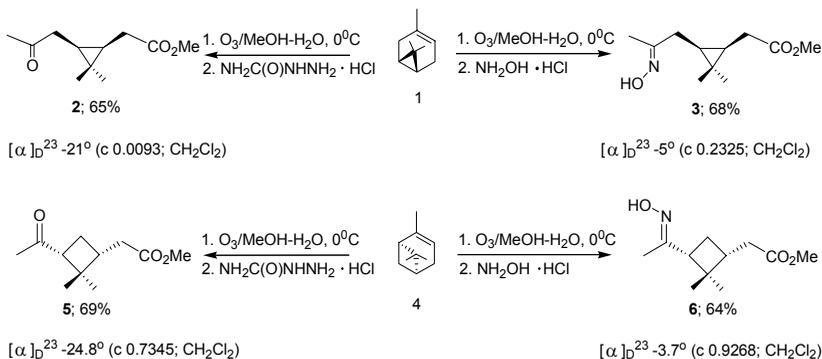
[2] Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 218 с.

# ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРЕКИСНЫХ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА МОНОТЕРПЕНОВ В СМЕСИ МЕТАНОЛ – ВОДА

Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р.,  
Боцман Л.П., Ишмуратов Г.Ю.

ФГБУН Институт органической химии Уфимского научного  
центра Российской академии наук, 450054, Россия, г. Уфа, пр.  
Октября, 71; [insect@anrb.ru](mailto:insect@anrb.ru)

В данном сообщении представлены результаты исследования превращений перекисных продуктов озонлиза природных бициклических монотерпенов [ $\Delta^3$ -карена (*ee* 100%) (**1**) и (-)- $\alpha$ -пинена (*ee* 86%) (**4**)] под действием гидрохлоридов семикарбазида и гидроксилamina в смеси метанол-вода. Установлено, что при использовании солянокислого семикарбазида образуются кетозфиры (**2**) и (**5**), гидроксилamina – кетоксимозфиры (**3**) и (**6**).



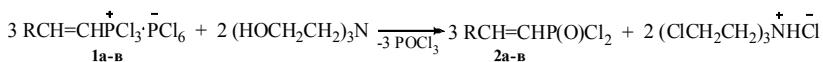
# РЕАКЦИИ 1-АЛКЕНИЛТРИХЛОРФОСФОНИЙ ГЕКСАХЛОРФОСФАТОВ С 2,2',2''-НИТРИЛОТРИЭТАНОЛОМ

**Лукичева Н.А., Митрасов Ю.Н., Кондратьева О.В.,  
Гордеева И.В., <sup>1</sup>Каткова Е.А., <sup>1</sup>Михайлова Т.В.**

*ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный педагогический университет им. И.Я. Яковлева», 428000, Россия, г. Чебоксары, ул. К. Маркса. 38; mitrasov\_un@mail.ru; <sup>1</sup>МБОУ «Лицей №2», 428000, Россия, г. Чебоксары, ул. Шевченко, 2*

В продолжение работ [1, 2] по поиску эффективных N-функционализированных кислородсодержащих трансформеров нами изучено взаимодействие 1-алкенилтрихлорфосфоний гексахлорфосфатов (**1а-в**) с 2,2',2''-нитрилотриэтанолом.

Нами показано, что гексахлорфосфаты (**1а-в**) с высокой скоростью реагируют с 2,2',2''-нитрилотриэтанолом при мольном соотношении реагентов 3:2 и температуре 0-10°C. Реакции в среднем завершались через 0,1–0,2 ч после смешения реагентов. При этом образовались прозрачные растворы и выпадал осадок, который представляет собой гидрохлорид три(2-хлор-этил)аммония. После отделения осадка перегонкой фильтрата с высокими выходами были получены дихлорангидриды 1-алке-нилфосфоновых кислот (**2а-в**).



везде: R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (а), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O (б), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O (в).

Строение 1-алкенилхлорфосфонатов (**2а-в**) подтверждали данными ИК, ЯМР <sup>1</sup>N и <sup>31</sup>P спектров, а состав – элементным анализом.

[1] Митрасов Ю.Н., Анисимова Е.А., Колямшин О.А., Кормачев В.В. *ЖОХ*, 1998, 68 (1) 164.

[2] Митрасов Ю.Н., Кондратьева О.В., Лукичева Н.А., Гордеева И.В. *ЖОХ*, 2011, 81 (4), 687-688.

# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ПРОИЗВОДНОГО ТЕНОИЛТРИФТРОАЦЕТОНА [C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S]

Магеррамов А.М., Алиева Р.А., Марданова В.И., Курбанов  
А.В., Гусейнов Ф.Е., Чырагов Ф.М.

*Бакинский государственный университет, Азербайджан, г.  
Баку, 3. Халилова, 23; [Yusala\\_chem@mail.ru](mailto:Yusala_chem@mail.ru)*

В настоящее время химия β-дикетонов развивалась достаточно интенсивно. Перспективным направлением развития химии координационных соединений является синтез комплексов металлов первого переходного ряда с β-дикетонами. Методом рентгеновской дифракции установлена кристаллическая и молекулярная структура 4-трифтор-2-[2-(4-фторфенил) гидрозин-1-илиден]-1-(тиофен-2-ил) бутан-1,3-дион. Также известно, что, азо-производные β-дикетонов существуют в трех таутомерных форм – енол-азо, кето-азо, гидразо.

Рентгеноструктурное исследование C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S проведено на дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD (T=296 К, λMoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор, φ- и ω-сканирование, 2θ<sub>max</sub>=56°).

Метод рентгеноструктурного анализа, используемый для получения более точной информации о строении этих кристаллических соединений, является преимущественным методом оценки. Во время анализа было выявлено, что кристаллы [C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S] собираются в триклинной кристаллической сетке с пространственной группой P-1. В независимой части электронной ячейки монокристалла содержится две молекулы, различающиеся конформацией. Кристаллографические данные C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: a=8,2723(6), b=9,3009(7), c=9,9895(7) Å; α=79.224(2), β=75.851(2), γ= 72.337(2)°; d<sub>выч</sub>=1,622 мг/м<sup>3</sup>, V=704,83(9)Å<sup>3</sup>, коэффициент адсорбции μ=0,286 мм<sup>-1</sup>, размер кристалла 0,30×0,20×0,20 мм, θ=2,32-30,67, R<sub>1</sub>=0.0891, wR<sub>2</sub>=0.1989. Изучение строения данной молекулы доказывает что, азосоединение – 1-(2-тиеноиль)-4-трифтор-бутадион-1,3, в

сравнении с соединениями содержащих в орто- положении ОН группу во время комплексообразования может использоваться только как монодентатный лиганд.

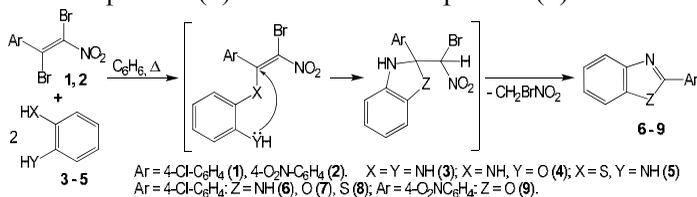
## ОДНОРЕАКТОРНЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА 2-АРИЛБЕНЗИМИДАЗОЛА И ЕГО *O*- И *S*-СОДЕРЖАЩИХ АНАЛОГОВ

**Макаренко С.В., Елисеенко С.С.,  
Шевченко А.Д., Берестовицкая В.М.**

*ФГБОУ ВПО «Российский государственный педагогический  
университет им. А. И. Герцена», 191186, Россия, Санкт-  
Петербург, наб. р. Мойки, д. 48; kohRGPU@yandex.ru*

Бензимидазол, бензотиазол и бензоксазол как ключевые структуры входят в состав молекул ряда лекарственных препаратов, таких как *дибазол*, *прамипексол*, *миолгин* и др. [1].

Нами осуществлен одnoreакторный синтез 2-арилбензимидазола и его *O*-, *S*-гетероаналогов на основе реакции дибромнитростиролов (**1**, **2**) с двукратным избытком *o*-фенилендиамина (**3**), *o*-аминофенола (**4**) или *o*-аминотиофенола (**5**).



Этот легко протекающий процесс идет, очевидно, по схеме, включающей реакцию *S<sub>N</sub>Vin*, гетероциклизации и ароматизации за счет отщепления молекулы бромнитрометана.

Строение полученных веществ (**6-9**) установлено методами ЯМР <sup>1</sup>H, ИК- и УФ-спектроскопии, данные которых полностью соответствуют образцам, полученным другими методами [2-4].

[1] Машковский М.Д. Лекарственные средства. М., 2007. С. 48, 140, 415.

[2] Peng J. *et al. Org. Biomol. Chem.* 2011, 9(4), 1225-1230.

[3] Guru M.M., Ali M.A., Punniyamurthy T. *J. Org. Chem.* 2011, 76(13), 5295-5308.

[4] Osowska K., Miljanic O.S. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133(4), 724-727.

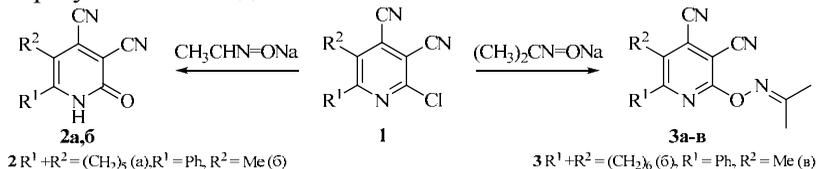
# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-ГАЛОГЕНПИРИДИН-3,4-ДИКАРБОНИТРИЛОВ С ОКСИМАТАМИ

Максимова В.Н., Ершов О.В., Липин К.В.

ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», 428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр., 15;  
[nikamaxim@mail.ru](mailto:nikamaxim@mail.ru)

Синтез новых соединений пиридинового ряда является актуальной задачей, в связи со значительным количеством их производных, обладающих разнообразным фармакологическим действием [1].

Обнаружено, что при взаимодействии 2-галогенпиридин-3,4-дикарбонитрилов **1** с оксиматами карбонильных соединений строение продуктов реакции зависит от используемого О-нуклеофила. Нуклеофильное замещение атома галогена в исследуемых соединениях **1** оксиматом ацетальдегида сопровождается дальнейшим превращением, в ходе которого формируются 2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,4-дикарбонитрилы **2а,б** с выходами 72-86%. Использование натриевой соли оксима ацетона приводит к соединениям **3а-в**. 2-(Пропан-2-илиденаминоокси)пиридин-3,4-дикарбонитрилы **3а-в** образуются с выходами 73-90%.



Структура соединений **2,3** предложена на основании данных ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии и масс-спектрометрии. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **2** и **3** в отличие от исходных пиридинов **1** соответственно присутствует сигнал протона при атоме азота дигидропиридинового цикла в области 13.28-13.38 м.д. в виде синглета и сигналы протонов метильных групп ацетоксимного фрагмента в области 2.03-2.11 м.д. в виде синглетов.

[1] Лукевиц, Э. ХГС, 1995, 31 (6), 723-734.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{YbBi}_2$ - $\text{Bi}_2\text{S}_3$

**Максудова Т.Ф., Аждарова Д.С.,  
Кули-заде Э.С., Рагимова В.М.**

*Институт Химических Проблем им. акад. М.Ф.Нагиева НАН  
Азербайджана, AZ -1143 Азербайджан, г. Баку,  
пр .Г.Джавида 29, [chem.@science.az](mailto:chem.@science.az)*

Халькогениды висмута обладают ценными для применения электрофизическими свойствами, в частности термоэлектрическими [1,2]. Поэтому изучение химического взаимодействия в тройной системе  $\text{Yb-Bi-S}$  имеет как научное, так и практическое значение. Ранее исследовались фазовые равновесия по следующим сечениям  $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Yb}_4\text{Bi}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Yb}_3\text{S}_4$ . Результаты исследований показали, что данные системы  $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Yb}_4\text{Bi}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Yb}_3\text{S}_4$  являются квазибинарными сечениями тройной системы  $\text{Yb-Bi-S}$ . Диаграммы их относятся к эвтектическому типу.

Система  $\text{YbBi}_2 - \text{Bi}_2\text{S}_3$  была исследована методом физико-химического анализа: дифференциально-термическим (ДТА), рентгенофазовым (РФА), микроструктурным (МСА), а также измерением микротвердости и определением плотности. Термограммы записывали на терморегистре НТР-73. Дифрактограммы снимали на установке ДРОН-3 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с Ni-фильтром. Микротвердость образцов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках, выбранных в результате изучения микротвердости каждой фазы. МСА полированных, протравленных  $[(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{конц. H}_2\text{SO}_4) \text{H}_2\text{O}:1:1]$  шлифов изучали на микроскопе МИМ-7. Плотность определяли пикнометрически, наполнителем служил толуол.

Синтез образцов проводили ампульным методом из элементов марок: иттербий (ИТб-1, В1 В4 и сера оч). Образцы сплавляли в запаянных, предварительно откачанных до остаточного давления 10 Па кварцевых ампулах при 700-1200 К в течение 4-5 ч. После сплавления проводили гомогенизирующий отжиг их в течение 150-200 ч при 450-600 К в зависимости от состава.

По результатам исследования построена фазовая диаграмма системы  $\text{YbBi}_2 - \text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Система  $\text{YbBi}_2 - \text{Bi}_2\text{S}_3$  – квазибинарная [3], диаграмма ее относится к эвтектическому типу, ликвидус разреза состоит из ветвей первичной кристаллизации полуторного сульфида висмута и дивисмутида иттербия, пересекающихся в двойной эвтектической точке. Координаты эвтектики: состав-30 мол.%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  и температура – 535 К. Твердые растворы на основе  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  лежат в интервале концентраций 0-17 мол.%  $\text{YbBi}_2$  при температуре эвтектики 535 К с распадом до 5 мол.%  $\text{YbBi}_2$  при комнатной температуре.

Вблизи  $\text{YbBi}_2$  обнаружена узкая область твердых растворов в интервале концентраций 0-10 мол.%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  с распадом от 0 до 4 мол.%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  при комнатной температуре.

Рентгенофазовый анализ проводили для гомогенизированных сплавов, отожженных в течение 100 ч при температуре 475 К.

Результаты РФА подтверждают диаграмму состояния системы  $\text{YbBi}_2 - \text{Bi}_2\text{S}_3$ , построенную по данным ДТА.

Микроструктуру сплавов системы изучали в интервале концентраций 30-100 мол.%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Сплавы, содержащие 0-3 и 95-100 мол.%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  – однофазные.

Значения пикнометрической плотности уменьшаются от 9,1 г/см<sup>3</sup> (для чистого  $\text{YbBi}_2$ ) до 6,81г/см<sup>3</sup> для  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . В заданном интервале измеряются два ряда значений микротвердости 1220:1300 и 1500:1570 МПа, относящиеся к  $\alpha$ - и  $\beta$ - твердым растворам соответственно. В солидусе совместно кристаллизуются две фазы -  $\alpha + \beta$ .

[1] Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . М.: Наука, 1972. 320с.

[2] Коновров П.П. Электрические свойства халькогенидов висмута // ЭТФ. 1956. Т. 26. № 7. С. 1394.

[3] Максудова Т.Ф., Аждарова Д.С., Кули-заде Э.С. // Тез. докл. Научной конф., посвящ.100-летию юбилею акад. М.Ф.Нагиева. Баку. 2008. С. 112.

# ОКСО-1,5-ДИКЕТОНЫ В РЕАКЦИЯХ С АЗОТИСТЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Маркова Л.И.<sup>1</sup>, Сердюкова Т.Н.<sup>2</sup>

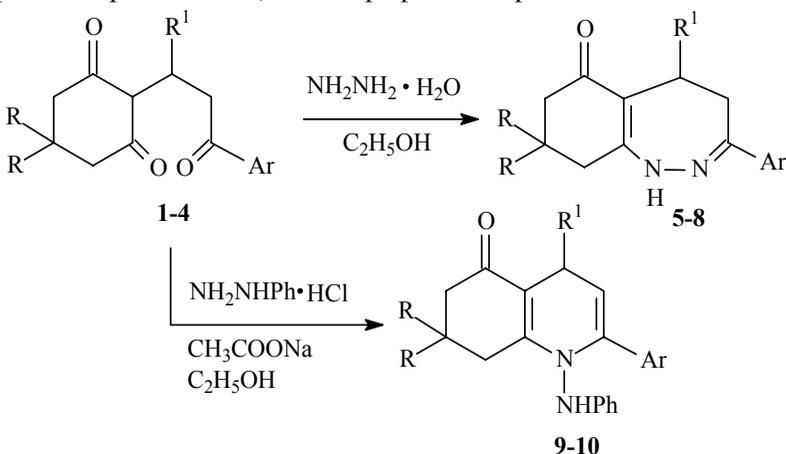
<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского», Институт химии, 410012, Россия, г.

Саратов, Астраханская, 83; [pchelinzevanv555@mail.ru](mailto:pchelinzevanv555@mail.ru)

<sup>2</sup>ФГОУ ВПО «Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова», 410600, Россия, г. Саратов, Театральная пл., 1

Оксо-1,5-дикетоны полциклического и бициклического рядов благодаря наличию и взаимному расположению трех карбонильных групп являются удобными синтонами для различных гетероциклов, широко исследуемых в качестве потенциальных лекарственных препаратов.

Нами изучено взаимодействие оксо-1,5-дикетонов с бифункциональными азотистыми реагентами – гидразином, фенилгидразином и 2,4-динитрофенилгидразином.



R=H, CH<sub>3</sub>; R<sup>1</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>-4; Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>-4

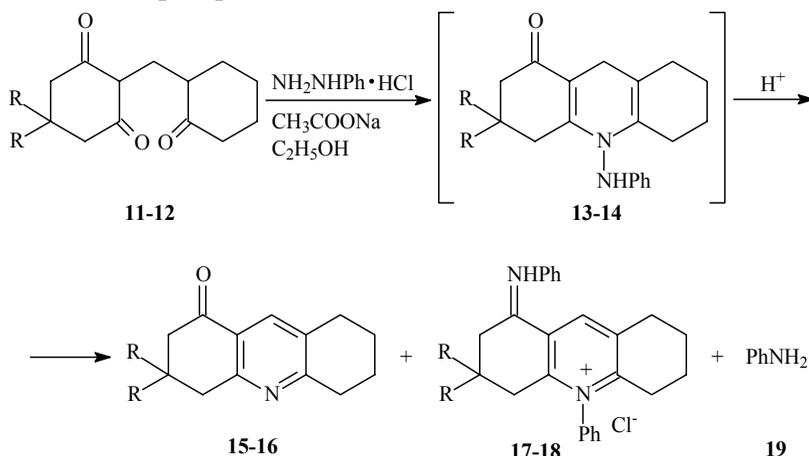
Вышеперечисленные гидразины, как реагенты в реакциях с 1,5-дикетонами представляют особый интерес, поскольку

позволяют осуществлять синтез пяти-, шести- и семичленных азотсодержащих соединений.

Оказалось, что глубина превращений исходных оксосоединений определяется строением субстрата, характером реакционной среды и соотношением реагентов.

Взаимодействие трикетонов **1-4** с солянокислым гидразином либо с гидразингидратом независимо от соотношения реагентов приводит к образованию ранее неизвестных производных 6-оксогидробензодиазепинов **5-8**. Полученные экспериментальные данные коррелируют с данными квантовохимических расчетов.

Реакция оксо-1,5-дикетонов **1-2** с фенил- и динитрофенилгидразином протекает в зависимости от соотношения реагентов с участием как двух, так и трех карбонильных групп. Причем, оксо-1,5-дикетоны полуциклического ряда превращаются в N-замещенные производные 5-оксогексагидрохинолина **9-10**, а основными продуктами взаимодействия бициклических оксо-1,5-дикетонов **11-12** являются соли N-фенилзамещенного оксооктагидроакридина **17-18**.



Состав и строение полученных соединений подтверждены данными элементного анализа и спектральных методов исследования.

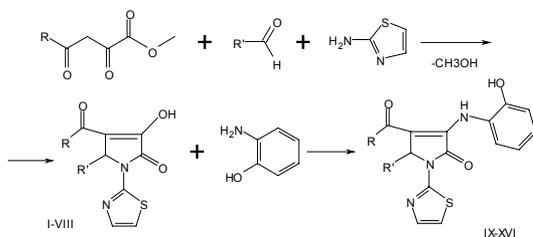
# СИНТЕЗ 5-АРИЛ-4-(2-ГЕТЕРОИЛ)-3-ГИДРОКСИ-1-(2-ТИАЗОЛИЛ)-3-ПИРРОЛИН-2-ОНОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С *o*-АМИНОФЕНОЛОМ

Марьясов М.А., Силина Т.А., Гейн В.Л.

ГБОУ ВПО «Пермская государственная фармацевтическая академия», 614990, Россия, г. Пермь, Полевая 2,  
[marsikprovisor@mail.ru](mailto:marsikprovisor@mail.ru)

В продолжение изучения синтеза и химических свойств 1,4,5-тризамещенных пирролидин-2,3-дионов представляло интерес получить 3-гидрокси-3-пирролин-2-оны, содержащие в положении 1 остаток 2-аминотиазола и в положении 4 2-тиеноильный или 2-фураноильный фрагмент, установить их структуру и исследовать их реакционную способность.

Для этой цели была использована ранее описанная трехкомпонентная реакция замещенных эфиров ацилпировиноградных кислот с альдегидами и аминами [1, 2, 3]. В ходе исследования установлено, что единственным продуктом реакции, протекающей при кратковременном нагревании эквимольных количеств метилового эфира 2-тиеноил- и 2-фураноилпиро-виноградной кислоты со смесью ароматического альдегида и 2-аминотиазола являются 5-арил-3-гидрокси-1-(2-тиазолил)-4-(2-тиеноил)-3-пирролин-2-оны и 5-арил-3-гидрокси-1-(2-тиазолил)-4-(2-фураноил)-3-пирролин-2-оны соответственно (I-VIII).



**R = 2-тиенил (I-VII); 2-фурил (VIII).**

**R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (I, IX); 3-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (II, X); 2-СlС<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (III, VIII, XI, XVI);  
4-СlС<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (IV, XII); 4-СН<sub>3</sub>С<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (V, XIII); 4-С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>С<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (VI, XIV);  
4-(СН<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СНС<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (VII, XV).**

Полученные соединения (I-VIII) кристаллические вещества от светло-желтого до желто-коричневого цвета, не растворимые в воде, растворимые в этаноле при нагревании, растворимые в диоксане, ледяной уксусной кислоте, с высокими температурами плавления.

Нами была изучена реакция данных соединений с *o*-аминофенолом. Было установлено, что при длительном нагревании смеси реагентов в среде ледяной уксусной кислоты образуются 5-арил-3-(2-гидроксифениламино)-1-тиазолил-4-тиеноил-3-пирролин-2-оны (IX-XVI).

Спектры соединений и продуктов реакции измерены в среде ДМСО на спектрометре Tesla BS-567A, рабочая частота 100 МГц, внутренний стандарт ТМС. В спектрах ЯМР<sup>1</sup>H соединений (I-VIII), снятых в растворе дейтеродиметилсульфоксида, кроме сигналов протонов ароматических колец (6,79 - 7,56 м.д.), дублетов тиазолового цикла (7,75 - 8,51 м.д.) и заместителей в положении 4 гетероцикла, наблюдается синглет метинового протона в положении 5 в области 6,02 - 6,40 м.д. Сигналы протонов других групп наблюдаются в ожидаемых областях.

*3-(2-гидроксифениламино)-1-тиазолил-4-тиеноил-5-фенил-3-пирролин-2-он (IX)*. Смесь 0.003 ммоль 5-фенил-1-тиазолил-4-тиеноил-3-гидрокси-3-пирролин-2-она и 0.005 ммоль *o*-аминофенола в 10 мл лед. уксусной кислоты кипятят 3 ч, охлаждают, образовавшийся осадок отфильтровывают. Светло-желтые кристаллы, т. пл. 224-226°C (лед. уксусная к-та). ЯМР<sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 6.44-7.65 (13H, м, H Ar, HC-5); 9.0 (1H, с, OH); 9.19 (1H, с, NH).

Соединения X-XVI получают по аналогичной методике.

- [1] Гейн В.Л., Гейн Л.Ф., Порсева Н.Ю. и др. / Хим.-фармац. журнал – 1998. - №9 - с.23-25;
- [2] Силина Т.А. / ХГС. – 1998. - №5 – с.844-845;
- [3] Силина Т.А., Пулина Н.А., Гейн Л.Ф., Гейн В.Л. / Хим.-фармац. журнал – 2008.- Т.42, №5 – с.24-26.

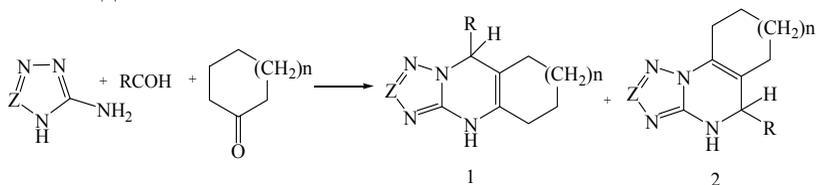
## ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ В СИНТЕЗЕ АЗОЛОЦИКЛАНОПИРИМИДИНОВ

Матвеева А.А., Батова Н.А., Борисова Н.О., Кривенько А.П.

*ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет  
имени Н.Г. Чернышевского», 410012, Россия, г. Саратов, ул.  
Астраханская, 83; [annamatveeva2008@ya.ru](mailto:annamatveeva2008@ya.ru)*

Многокомпонентные реакции широко используются в синтезе гетероциклических соединений (в том числе и практически значимых) с сохранением в продуктах структурных частей исходных веществ.

С целью синтеза полициклических систем, включающих в свой состав фармакофорные три-, тетразольные фрагменты, нами исследована трехкомпонентная конденсация альдегид (фурфурол, бензальдегид) – кетон (циклоалканоны C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>) – аминоазол (5-амино-1H-1,2,3,4-тетразол, 3-амино-4H-1,2,3-триазол). При этом осуществлен синтез азолопиримидинов, аннелированных карбоциклами C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, и выявлены особенности реакций в зависимости от природы нуклеофильного реагента и оксосоединений.



n=1-3; R=2-фурил, Ph; Z=CH, N

При взаимодействии исходных карбонильных соединений с 3-амино-1,2,4-триазолом спектрально зарегистрировано образование смеси региоизомерных триазолоцикланоимидинов с линейным 1 и угловым 2 сочленением колец в различных соотношениях.

При замене нуклеофильного реагента на менее основной 5-амино-1H-1,2,3,4-тетразол в тех же условиях (кипячение эквимольных количеств реагентов) реакция протекает региоспецифично с образованием изомеров 1 линейного

строения. Наличие ряда индивидуальных изомеров и региоизомерных смесей, а так некоторые литературные аналогии [1] позволили выделить ключевые сигналы в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  для отнесения три(тетра)азолопиримидинов с линейным 1 и угловым 2 строением и о их существовании в енаминной, а не в альтернативной иминной форме.

Геометрические характеристики, конформационные особенности и кристаллическая структура гексагидротетразолохиназолина 1 ( $n=1$ ,  $z=N$ ,  $R=2$ -фурил) однозначно определены с помощью РСА. Молекула имеет жесткую трициклическую линейную систему, фурановый заместитель расположен практически перпендикулярно к дигидропиримидиновому кольцу и имеет псевдоэкваториальную ориентацию, циклогексановый фрагмент имеет форму искаженного полукресла. В кристалле обнаружена межмолекулярная водородная связь типа  $\text{NH}\dots\text{N}$ .

Выделение индивидуальных форм тетразолоцикланоимидинов создает перспективу изучения их биологической активности.

[1] Кривенько А.П., Фомина Ю.А., Варшоломидзе И.Э. Спектральные характеристики диеновых производных циклогексана, гексагидроиндазолов и триазолохиназолинов в кн. Определение строения карбо- и гетероциклических соединений спектральными методами, 2010, 190-234.

## **РЕАКЦИИ 1-АЛКЕНИЛТРИХЛОРФОСФОНИЙ ГЕКСАХЛОРФОСФАТОВ С 2,2'-ИМИДОДИЭТАНОЛОМ**

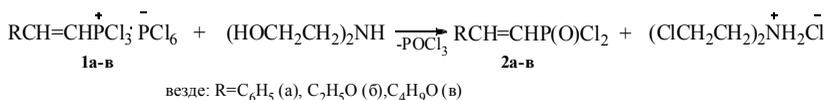
**Митрасов Ю.Н., Смолина И.Н.,  
Лукичева Н.А., Гордеева И.В.**

*ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный педагогический  
университет им. И.Я. Яковлева», 428000, Россия, г. Чебоксары,  
ул. К. Маркса, 38; mitrasov\_un@mail.ru*

Известно применение спиртов для трансформации аддуктов пентахлорида фосфора и С-нуклеофилов в органилдиалканофосфонаты, являющихся ключевыми соединениями фосфорорганического синтеза [1]. Однако

неоднозначность протекания процесса вследствие обильного выделения хлористого водорода и недостаточно высокие выходы продуктов фосфорилирования ограничивают их использование в препаративных целях. Поэтому в продолжение работ [2] по поиску новых более эффективных N-функционализированных кислородсодержащих трансформеров нами изучено взаимодействие 1-алкенилтрихлор-фосфоний гексахлорфосфатов (**1a-в**) с 2,2'-имидодиэтанолом.

Нами показано, что аддукты (**1a-в**) с высокой скоростью реагируют с 2,2'-имидодиэтанолом при эквимольном соотношении реагентов и температуре 0-10°C с образованием 1-алкенил-дихлорфосфонатов (**2a-в**).



Строение дихлорангидридов (**2a-в**) подтверждали данными ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P спектров, а состав – элементным анализом.

[1] Цивунин В.С., Камай Г.Х., Кормачев В.В. *ЖОХ*, 1966, 36(9), 1663-1670.

[2] Митрасов Ю.Н., Кондратьева О.В., Лукичева Н.А., Гордеева И.В. *ЖОХ*, 2011, 81 (4), 687-688.

## СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИАЗАТРИЦИКЛО[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]ДОДЕКАНОВ

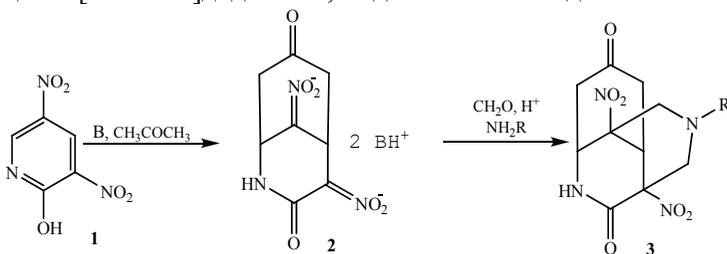
**Морозова Е.В., Атрощенко Ю.М., Шахкельдян И.В.,  
Якунина И.Е., Стемпинь Н.Д.**

*ФГБОУ ВПО «Тульский государственный педагогический  
университет им. Л.Н. Толстого», 300026, Россия, г. Тула,  
пр. Ленина, 125, otela005@gmail.com*

Известно, что динитропиридины склонны к перегруппировкам с раскрытием цикла под действием основных агентов. Например, при взаимодействии 1-метил-3,5-динитропиридин-2-она с ацетоном в присутствии органических

оснований происходит раскрытие пиридинового цикла с образованием *n*-нитрофенов и *n*-нитроанилинов [1].

Нами установлено, что при действии вторичных и третичных аминов на раствор 2-окси-3,5-динитропиридина **1** в ацетоне образуется бициклический анионный комплекс **2** – продукт нуклеофильного присоединения амбидентного карбаниона ацетона к ядру субстрата. Аддукт **2** отфильтровывали и вводили в реакцию конденсации по Манниху с формальдегидом и первичными аминами. После подкисления из реакционной смеси были выделены 6-*R*-4,8-динитро-2,6-диазатрицикло[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]додекан-3,11-дионы **3** с выходом 55-65%.



R = Alkyl, Aryl, Heteryl.

B = 3,5-dimethylpiperidine, NBU<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, NHEt<sub>2</sub>

Строение соединений **3** доказано с помощью <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- и двумерной корреляционной ЯМР - спектроскопии.

[1] Gromov S.P. Heterocycles, 2000, 53 (7), 1607-1630.

## ХЛОРИДРИНИРОВАНИЕ МОНО- И ДИХЛОРОЛЕФИНОВ В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Мурадов М.М., Ашурова Н.Д., Бакирова К.А.,  
Назарова М.К., Ашуров Д.А.

Сумгайтский государственный университет, AZ5000,  
Азербайджан, г.Сумгайт, 43-й кварт., [mailoglu@mail.ru](mailto:mailoglu@mail.ru)

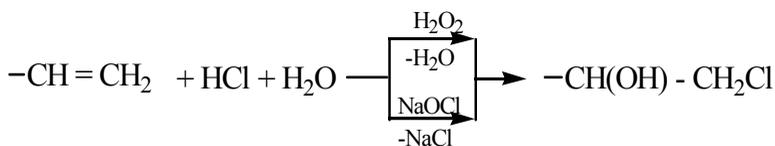
Синтез хлорорганических спиртов, являющихся полупродуктами для получения эпоксидных соединений, осуществляется главным образом хлоридринированием

непредельных соединений молекулярным хлором в водной среде [1]. Одним из основных недостатков указанного метода является применение хлора в избытке, где половина его расходуется на образование побочного продукта – низкоконцентрированной соляной кислоты.

В данной работе исследованы реакции хлоргидрирования пропилена, изобутилена, гексена-1, гептена-1, хлористого аллила, стирола, дивинила, изопрена, пиперилена низкотемпературным молекулярным окислительным методом в среде разбавленной соляной кислоты.

В качестве окислителей использованы водные растворы пероксида водорода и гипохлорита натрия. Сущность данного метода заключается в генерации хлора из соляной кислоты с помощью окислителя [2] и взаимодействии его с олефином в момент образования.

Общую реакцию можно представить схемой:



Следует отметить, что в случае изобутилена наряду с реакциями хлоргидрирования и хлорирования по двойной связи имела место и реакция заместительного хлорирования с образованием хлористого метиллила. Последний в условиях синтеза приводит к образованию 1-хлор-2-метилпропанол-2 и 1,3-дихлор-2-метилпропанол-2 при весовом соотношении, равном приблизительно 7:3 с общим выходом 80-85 %.

Диеновые углеводороды – дивинил, изпрен и пиперилен – в реакциях окислительного хлоргидрирования приводят к получению продуктов, состоящих из смеси изомерных хлоргидринов, выкипающих в пределах 30-50°C. На примере хлоргидрирования дивинила изучен изомерный состав продуктов реакции хроматографическим методом. Установлено, что изомерная смесь состоит из 1,4-дихлорбутандиола-2,3 и 2,4-дихлорбутан-диола-1,3 и 2,3-дихлорбутандиола-1,4 при весовом соотношении, приблизительно равном 2:1:1 соответственно.

С целью нахождения оптимальных условий получения целевых продуктов изучено влияние температуры реакции и молярного соотношения реагирующих компонентов. Установлено, что наилучшие результаты достигаются при относительно низких концентрациях соляной кислоты (5-10%) и температурах (45-50°C).

[1] М.М.Мурадов, А.Н.Сеидова, А.Г.Алиева, Г.К.Байрамов, Д.А.Ашуров. Хлоргидринирование моно- и дихлоролефинов в солянокислых растворах. Азербайджанский химический журнал. 2002, №3, с. 123-125.

[2] Ашуров Д.А. Автореф...док.хим.наук. М, МХТИ, 1991, 32 с.

## **О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИОРГАНОСИЛАНОВ С МОНОАЛЛИЛОВЫМ ЭФИРОМ ФУМАРОВОЙ КИСЛОТЫ**

**Мустафаев М.М., Джавадова С.Г., Алиева С.Г., Сарыев Г.А.**

*Сумгаитский государственный университет, AZ 5008,  
Азербайджан, г. Сумгаит, 43-й квл СГУ;  
[mustafayev-62@mail.ru](mailto:mustafayev-62@mail.ru)*

Известно, что как винильная, так и аллильная группы легко присоединяют триорганосиланы с образованием соответствующих производных кремния [1-2].

С целью выявления относительной реакционной способности указанных групп в реакции каталитического гидросилилирования, мы изучали взаимодействие триорганосиланов с моноаллиловым эфиром fumarовой кислоты в присутствии платинового катализатора. При этом было установлено, что основным продуктом реакции является аддукт присоединения по связи  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  аллильного радикала:



$\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ , а  $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$  (I);  $\text{R} = \text{CH}_3$ , а  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$  (II),  $\text{C}_3\text{H}_7$  (III),  $\text{C}_4\text{H}_9$  (IV);  $\text{R} = \text{R}' = \text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$  (V).

Строение полученных кремнийорганических соединений I-V было установлено физическими и химическими методами анализа. Так, в ИК-спектре аддукта V имеются широкая полоса поглощения с центром  $3260\text{ см}^{-1}$ , принадлежащая гидроксильной группе с межмолекулярной водородной связью в фрагменте  $\text{HOOC-}$ , и полоса  $1610\text{ см}^{-1}$ , присущая валентным колебаниям  $-\text{CH}=\text{CH}-$ . Интенсивный пик в области  $1720\text{ см}^{-1}$  однозначно указывает на наличие карбонильной группы [3]. Однако, эти спектральные данные не могут установить порядок присоединения триорганосиланов к исследуемому эфиру фумаровой кислоты. Для решения этой задачи, нами осуществлен встречный синтез с использованием  $\gamma$ -кремнеспирта известной структуры:



Кремнийорганическая кислота, полученная как прямым гидросилилированием, так и встречным синтезом имела одинаковые свойства, в том числе и ИК спектры. Следовательно, триорганосиланы присоединяются к моноаллиловому эфиру фумаровой кислоты по  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  связи аллильного радикала в соответствии с правилом Фармера.

[1] Мустафаев М.М., Сарыев Г.А., Тарвердиев Ш.А. Научные известия СГУ, т. 5, № 1, 56-58.

[2] Мустафаева Н.А., Исмаил-заде А.Ф., Бабаев С.Б., Мустафаев М.М. Научные известия СГУ, 2010, т. 10, № 2, 45-48.

[3] Казыцина Л.А., Куплетская Н.Б. М., ВШ, 1971, -264 с.

## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ АНТИОБРАСТАЮЩИХ СВОЙСТВ ОЛОВА И ГАЛОИДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Мустафаев М.М., Дунямалыев А.Д.,  
Пиркулиева М.С., Гахраманов Р.Ф.**

*Сумгаитский государственный университет, AZ 5000.  
Азербайджан, г. Сумгаит, 43-й квл СГУ;  
[mustafayev-62@mail.ru](mailto:mustafayev-62@mail.ru)*

Подводное обрастание судов и гидротехнических сооружений животными и растительными обитателями морей представляет важную проблему для судостроительной промышленности. Поэтому в последние годы пристальное внимание уделяется поиску эффективных биоцидов, среди которых большой интерес представляют органические соединения олова. Благодаря высокой биоцидной активности этих соединений они широкомасштабно применяются как для изготовления высокоэффективных противообрастающих лакокрасочных покрытий, так и для защиты самых различных технических материалов от биологических разрушений [1-2].

В отличие от других соединений, органические соединения олова улучшают эффективность покрытий против водорослей и прочих обрастающих организмов в весьма значительных размерах, предохраняют от коррозии, сохраняют активность в течение длительного времени и оказывают стабилизирующее действие на хлорсодержащие краски при хранении. Кроме этого, оловоорганические соединения разлагаются до нетоксичных неорганических производных [3].

В свете вышеуказанного нами осуществлен синтез аддуктов с биоцидными функциональными группами и исследованы их влияние на биологическую активность спор морских макрофитов. Смещанные олово- и галоидорганические биоциды получали конденсацией ангидридов полигалоиддциклоалифатических дикарбоновых кислот с гексаалкилдиستانноксанами.

Синтезированные соединения были использованы в качестве активного агента в составе антиобрастающих эмалей. Антиобрастающие эмали изготовляли путем диспергирования оловоорганического биоцида, связующего, наполнителя, пигмента, растворителя и других добавок в шаровой мельнице до степени перетира в течение 2-7 ч.

Антиобрастающую активность оловоорганических соединений и модифицированных ими полимерных покрытий оценивали по результатам лабораторных и натурных испытаний. Критерием оценки служили: скорость выщелачивания исследуемых токсинов  $\text{мкг/см}^3$  за сутки и степень обрастания образцов покрытий в морской воде,  $\text{мкг/м}^3$ . В качестве контрольных образцов использовали покрытия без оловоорганического токсина и металлические пластины без покрытия. Количество выщелачиваемого из покрытия  $\text{R}_3\text{SnOH}$  определяли калориметрическим методом.

В результате проведенных исследований было установлено, что оловоорганические биоциды подавляет некоторые видимые функции организма, в частности размножение морских макрофитов.

Биологический эффект действия на споры испытуемых соединений можно объяснить высоким содержанием олова и токсичных ангидридных групп.

Исследование популяционных потоков зеленых и красных водорослей в стадиях спор свидетельствует о биологической активности синтезированных соединений.

Результаты проведенных исследований позволяют заключить, что синтезированные олово- и галоидсодержащие аддукты являются эффективными биоцидами для антиобрастающих покрытий с различным сроком действия для защиты от водорослевого обрастания.

[1] Гуревич Е.С., Синельникова Н.Р., Фрост Е.И., Щербакова Л.И. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, №2, 33.

[2] Дринберг С.А., Кузнецов В.С., Московцев Н.Г. Лакокрасочные материалы и их применение, 2002, №1, 10.

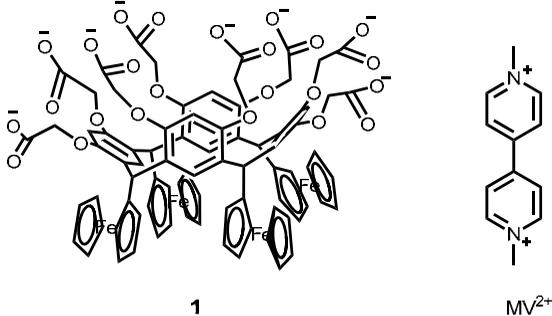
[3] Шахтагинский Т.Н., Рзаев З.М., Дунямадыев А.Д. и др. АС СССР, № 876646, опуб. в БИ, 1981, № 40.

# ЭЛЕКТРОПЕРЕКЛЮЧАЕМОЕ СВЯЗЫВАНИЕ МЕТИЛВИОЛОГЕНА ТЕТРАФЕРРОЦЕНОВЫМ ОКТАКАРБОКСИЛАТНЫМ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОМ

Мухитова Р.К., Коршин Д.Э., Харламов С.В., Латыпов Ш.К.,  
Янилкин В.В., Зиганшина А.Ю., Коновалов А.И.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
Казанского научного центра Российской академии наук; 420088,  
г.Казань, ул.Арбузова,8; [rezeda@iopc.ru](mailto:rezeda@iopc.ru)*

Продemonстрировано, что тетра(ферроцено)октакарбоксилатный каликс[4]резорцин (**1**) образует в водной среде электрохимически-управляемый супрамолекулярный ассоциат  $1_4$  по типу «хвост к хвосту». Электрохимическое окисление/восстановление ферроцениевых фрагментов ккаликс[4]резорцина **1** приводит к обратимой диссоциации/ассоциации супрамолекулярного ансамбля  $1_4$ .  $1_4$  обратимо связывает диметилвиологен ( $MV^{2+}$ ) верхним ободом с образованием двух-компонентных мицелярных структур. Мицелярные структуры сохраняются и после одноэлектронного восстановления  $MV^{2+}$  до  $MV^{+}$ . Полностью восстановленный метилвиологен  $MV^0$  не связывается каликсареном **1**. Обратное окисление  $MV^0$  до  $MV^{+}$  и до  $MV^{2+}$  возвращает исходное состояние системы.



Работы выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00379-а)

## РЕАКЦИЯ 2,2,2-ТРИХЛОРБЕНЗО-1,3,2-ДИОКСАФОСФОЛА С ДИАЦЕТИЛЕНОМ

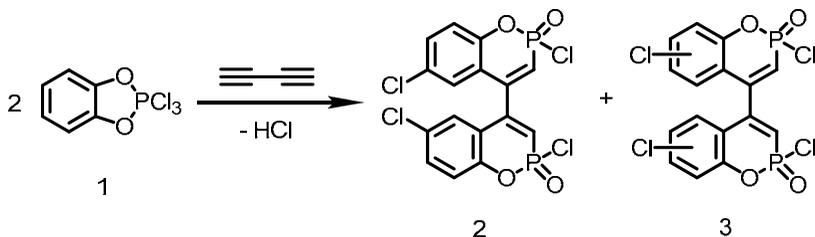
Немтарев А.В., Макарова Ж.Ю., Миронов В.Ф.

ФГБУН «Институт органической и физической химии  
им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН», 420088, Россия, г. Казань,  
ул. Арбузова, 8; a.nemtarev@mail.ru

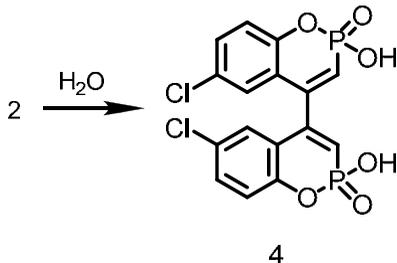
Диацетилен (бутадиин) является чрезвычайно ценным продуктом для органического синтеза. Циклизацией диацетилена с различными по природе азотистыми основаниями получены замещенные производные пиррола, пиридина, диазепина и др.

В настоящей работе рассматривается взаимодействие диацетилена с 2,2,2-трихлорбензо-1,3,2-диоксафосфолом (1), которое проходит при температуре 0-5°C с образованием производных 1,1',2,2'-диоксадифосфабинафтила (2,3). Выход соединений оксафосфориновой природы в этой реакции близок к количественному. Процесс отличается средней селективностью хлорирования конденсированного фениленового фрагмента: преобладающим соединением является 1,1',2,2'-*терагидро*-2,2',6,6'-тетрахлор-4,4'-ди(бензо[*e*]-1,2-оксафосфорин)-2,2'-диоксид (2), содержащий галоген в обоих оксафосфанафтильных фрагментах в *para*-положениях к эндоциклическому атому кислорода. Поскольку в молекуле диоксадифосфабинафтила присутствуют два асимметрических атома фосфора и возможна атропоизомерия относительно связи C<sup>4</sup>-C<sup>4'</sup>, максимально возможное число стереоизомеров составляет восемь, из которых четыре пары будут находиться в диастереомерных отношениях. При этом, по мультиплетности сигналов C<sup>8a</sup> (д. д. д. д. [<sup>2</sup>J<sub>POC<sup>8a</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HC<sup>5</sup>CC<sup>8a</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HC<sup>5</sup>CC<sup>8a</sup>, <sup>2</sup>J<sub>HC<sup>8</sup>C<sup>8a</sup>]; д. д. д. [<sup>2</sup>J<sub>POC<sup>8a</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HC<sup>5</sup>CC<sup>8a</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HC<sup>5</sup>CC<sup>8a</sup>]) в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C было установлено, что галогенирование оксафосфанафтильных фрагментов минорных соединений осуществляется как в *para*-, так и в *ortho*-положения к эндоциклическому атому кислорода. Учитывая это</sub></sub></sub></sub></sub></sub></sub>

обстоятельство, общее количество индивидуальных соединений, которое может образоваться в этой системе, возрастает до двенадцати. Согласно данным спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  образуются все двенадцать соединений в разном соотношении, которые резонируют в области 16-18 м.д. ( $^2J_{\text{HCP}}$  21.0-22.0 Гц).



После гидролиза реакционной смеси в водном ацетоне была выделена смесь гидроксифосоринов, преобладающим (85%) из которых является 1,1',2,2'-терагидро-2,2'-дигидрокси-6,6'-тетрахлор-4,4'-ди(бензо[*e*]-1,2-оксафосфорин)-2,2'-диоксид (4).



*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00525-а)*

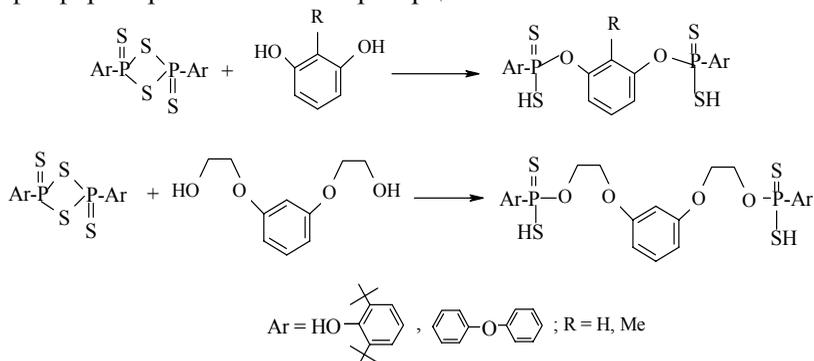
# БИСДИТИОФОСФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПЛЮМБИЛОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НА ОСНОВЕ РЕЗОРЦИНА И 1,3-БИС(2-ГИДРОКСИЭТОКСИ)БЕНЗОЛА

Низамов И.С.<sup>а, б</sup>, Никитин Е.Н.<sup>а</sup>, Сабирзянова Г.Р.<sup>а</sup>,  
Габдуллина Г.Т.<sup>а</sup>, Захаров И.С.<sup>а</sup>, Маргулис А.Б.<sup>а</sup>,  
Ильискяя О.С.<sup>а</sup>, Бурилов А.Р.<sup>б</sup>, Пудовик М.А.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>ФГБОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18,  
[isnizamov@mail.ru](mailto:isnizamov@mail.ru)

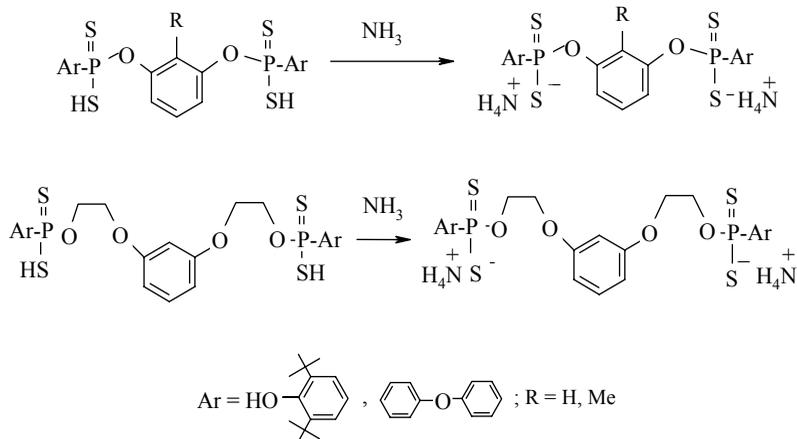
<sup>б</sup>ФГБУН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8

При тиофосфорилировании гидроксифенолов можно ожидать образования соединений с выраженной биологической активностью. В качестве субстратов для тиофосфорилирования мы использовали резорцин и его гидроксиэтоксилированное производное. Установлено, что 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфиды реагируют с резорцином в бензоле при 20 °С в течение 10 дней или при 60 °С в течение 2 ч с образованием О,О'-(бензол-1,3-диил)-1,3-бис(арилдитиофосфоновых) кислот с выходами 67-86 %. Аналогичный результат получен при тиофосфорилировании 2-метилрезорцина.

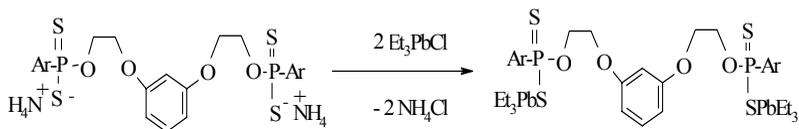


Реакция 1,3-бис(2-гидроксиэтокси)бензола с 2,4-диарил-1,3-дифосфетан-2,4-дисульфидами протекает в бензоле

при 20 °С в течение 39 ч с образованием O,O'-бензол-1,3-бис-[этокси-2-(арилдитиофосфоновых)] кислот с выходами 90-91 %. Полученные бисдитиофосфоновые кислоты превращены в соответствующие диаммониевые соли при обработке аммиаком.



В реакции диаммониевых солей бисдитиофосфоновых кислот с триэтилхлорплюмбаном при 80 °С в течение 2 ч в бензоле синтезированы бис-S,S-триэтилплюмбил-бисдитиофосфонаты.



В результате проведения реакции диаммониевых солей бисдитиофосфоновых кислот с дифенилдихлорплюмбаном в молярном соотношении 2:1 при 80 °С в течение 2 ч в бензоле получены бис(бисдитиофосфонато)плюмбаны.

Установлено, что бисарилдитиофосфоновые кислоты, полученные на основе резорцина и 1,3-бис(2-гидроксиэтокси)бензола, в концентрациях 1:1, 1:2 и 1:10 токсическими и мутагенными эффектами по отношению к штамму *Salmonella typhimurium* TA 100 не обладают.

# ГРАФОВАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА СВОЙСТВ АЛКИЛСИЛАНОВ НА ОСНОВЕ АДДИТИВНОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВКЛАДОВ

Нилов Д.Ю., Смоляков В.М.

*Тверской государственной университет, 170002, Россия,  
г.Тверь, Садовый пер. 35, корп.3, smolyakov@inbox.ru*

Для расчета и прогнозирования физико-химических свойств  $P$  веществ, молекулы которых содержат в цепи гетероатом, полезны аддитивные схемы [1].

На основе подобия подграфов в молекулярных графах гомологического ряда алкилсиланов (АС)  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+4}$  получена 18-константная аддитивная схема для расчета их физико-химических свойств, учитывающая парные и кратные невалентные взаимодействия не далее чем через один атом и парные невалентные взаимодействия через два и три скелетных атома по цепи молекулы соответственно:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{Si}_n\text{H}_{2n+4}) = & n_{\text{Si}} p_1 + n_{\text{C}} p_2 + n_{\text{Si-C}} p_3 + n_{\text{Si...C}}^{\text{C}} p_4 + n_{\text{Si...C}}^{\text{Si}} p_5 + n_{\text{C...C}}^{\text{C}} p_6 + \\ & + n_{\text{CCC}}^{\text{Si}} p_7 + n_{\text{CCC}}^{\text{C}} p_8 + (n_{\text{SiCC}}^{\text{C*}} + n_{\text{SiCCC}}^{\text{C*}}) p_9 + n_{\text{CCCC}}^{\text{Si}} p_{10} + n_{\text{CCCC}}^{\text{C}} p_{11} + n_{\text{Si...C}}^{\text{CC}} p_{12} + \\ & + n_{\text{C...C}}^{\text{SiC}} p_{13} + n_{\text{C...C}}^{\text{CC}} p_{14} + n_{\text{Si...C}}^{\text{CCC}} p_{15} + n_{\text{C...C}}^{\text{SiCC}} p_{16} + n_{\text{C...C}}^{\text{SiC}} p_{17} + n_{\text{C...C}}^{\text{CCC}} p_{18}. \end{aligned} \quad (1)$$

где  $p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_{17}, p_{18}$  – эмпирические параметры, определенные методом наименьших квадратов (мнк) из опыта (см. табл.); а  $n_{\text{Si}}, n_{\text{C}}, n_{\text{Si-C}}, n_{\text{Si...C}}^{\text{C}}, \dots, n_{\text{C...C}}^{\text{SiC}}, n_{\text{C...C}}^{\text{CCC}}$  – их числа. В рамках принятой классификации структурных элементов в молекулах АС найдена линейная зависимость  $n_{\text{C-C}} = n_{\text{C}} - n_{\text{Si-C}}$ . По формуле (1) в разных приближениях проведены численные расчеты энтальпий образования  $\Delta_f H^0_{298, \text{K}}$  алкилсиланов  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+4}$ , не изученных экспериментально.

**Таблица.** Числовые значения параметров схемы (1) для расчета энтальпий образования АС (кДж/моль) в разных приближениях.

Параметр	Значения параметров оценки $\Delta_f H^0_{298, \text{K}}(\text{Si}_n\text{H}_{2n+4})$ в разных приближениях, кДж/моль							
	$p_1$	33,13	34,73	34,73	33,44	25,49	27,78	35,22
$p_2$	27,81	25,04	-17,45	-18,27	-53,86	-19,65	-64,40	-63,06

$p_3$	-94,20	-94,65	-51,41	-47,24	**	-32,95	**	**
$p_4$	-44,41	-41,63	**	**	32,22	**	52,02	50,41
$p_5$	7,02	14,22	13,18	6,36	-6,63	-8,50	3,99	1,25
$p_6$	-51,31	-48,34	-47,16	-48,76	-5,96	-3,13	-56,82	-57,57
$p_7$	-9,61	-24,27	-22,81	-9,83			-8,88	-3,69
$p_8$	41,72	35,12	34,45	35,81			40,46	57,13
$p_9^*$	37,41	39,05	37,02	38,27			56,40	41,06
$p_{10}$		26,60	23,47					-9,36
$p_{11}$		**	**					**
$p_{12}$			41,79	44,13	37,32	-13,83	78,35	77,48
$p_{13}$			0,26	0,57	1,70	1,60	-0,79	-0,70
$p_{14}$			40,71	42,87	36,93	1,52	100,27	99,63
$p_{15}$						-0,34	-0,86	-0,90
$p_{16}$						6,09	7,67	7,76
$p_{17}$						-2,06	-1,51	-1,51
$p_{18}$						**	**	**
Статистические характеристики ***								
N	38	38	38	38	38	38	38	38
$n$	9	11	14	12	9	13	16	18
R	9	10	12	11	8	11	14	15
$r$	0,9961	0,9961	0,9962	0,9961	0,9955	0,9968	0,9978	0,9978
$ \varepsilon $	6,39	6,26	6,21	6,26	6,74	6,19	4,98	4,99
$\varepsilon_{max}$	33,16	31,92	31,70	32,62	34,61	27,34	23,74	24,00

\*)  $\bar{p}_{sicc}^c = p_{sicc}^{c*} + p_{sicc}^{c**}$ ; \*\*) не определен из-за отсутствия опытных данных.

\*\*\*) N - число опытных данных; n - число постоянных в (1); R - ранг матрицы коэффициентов схемы; r - коэффициент корреляции;  $|\varepsilon|$  - среднее абсолютное отклонение;  $\varepsilon_{max}$  - максимальное отклонение).

[1]. Смоляков В.М., Канович М.М., Салтыкова М.Н. и др. // Свойства веществ и строения молекул. Калинин, 1982. С. 13-16.

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ЭЛЕКТРОЛИТ-N- МЕТИЛПИРРОЛИДОН-ВОДА

Новиков А.Н., Рассохина Л.Ю.

*Новомосковский институт Российского химико-технологического университета имени Д.И.Менделеева, Россия, 301665, г. Новомосковск, ул. Дружбы, 8, [anngic@yandex.ru](mailto:anngic@yandex.ru)*

Настоящая работа обобщает результаты исследования трехкомпонентных систем электролит - N-метилпирролидон (МП) - вода [1,2]. Изучение аддитивности свойств растворов электролитов в смешанном растворителе дает полезную информацию о взаимном влиянии компонентов системы.

В работе экспериментально исследованы теплоемкость и объемные свойства растворов галогенидов щелочных металлов (MeГ) в смешанном растворителе МП - вода во всем интервале составов при 298,15 К. Для исследования теплоемкости и плотности растворов были использованы прецизионные калориметрическая и денсиметрическая установки. Погрешность измерения теплоемкости составляла  $\pm 1 \cdot 10^{-3}$  Дж(г·К)<sup>-1</sup>, плотности – не более  $\pm 2 \cdot 10^{-5}$  г·см<sup>-3</sup>.

На основании экспериментальных данных о теплоемкости и плотности растворов были вычислены кажущиеся мольные теплоемкости  $\Phi_C$  и объемы  $\Phi_V$  галогенидов щелочных металлов в смешанном растворителе МП-вода при 298,15 К. Концентрационные зависимости кажущихся мольных величин подчиняются правилу квадратного корня Мэссона-Рэндалла-Россини. Экстраполяцией концентрационных зависимостей  $\Phi_C$  и  $\Phi_V$  к состоянию бесконечного разбавления были определены важные термодинамические константы - стандартные парциальные мольные теплоемкость  $\bar{C}_{p_2}^0$  и объем  $\bar{V}_2^0$  MeГ в МП. Сопоставление полученных данных о  $\bar{C}_{p_2}^0$  и  $\bar{V}_2^0$  MeГ в смешанном растворителе МП-вода с литературными данными о  $\bar{C}_{p_2}^0$  и  $\bar{V}_2^0$  MeГ в воде показало наличие линейных корреляций:

$$\bar{C}_{p_2}^0 (\text{МП} - \text{H}_2\text{O}) = a_c \bar{C}_{p_2}^0 (\text{H}_2\text{O}), \quad (1)$$

$$\bar{V}_2^0 (\text{МП} - \text{H}_2\text{O}) = a_v \bar{V}_2^0 (\text{H}_2\text{O}), \quad (2)$$

где  $a_c$ ,  $a_v$  - эмпирические коэффициенты.

Установленные закономерности (1,2) и стандартные значения парциальных мольных теплоемкостей  $\bar{C}_{p_i}^0$  и объемов  $\bar{V}_i^0$  ионов в водном растворе [4,5] были использованы для разработки шкалы ионных составляющих для величин  $\bar{C}_{p_2}^0$  и  $\bar{V}_2^0$  электролитов в смешанном растворителе МП-вода. Правомерность такого подхода подтверждают полученные в работе [6] данные, свидетельствующие о близости разработанной нами шкалы значений  $\bar{C}_{p_i}^0$ ,  $\bar{V}_i^0$  ионов в МП и шкалы, опирающейся на метод (ТФБ-ТФА).

На основании полученных данных о свойствах трехкомпонентных растворов и результатов исследования бинарных растворов электролит-МП [3] и электролит-вода [4,5] были рассчитаны коэффициенты аддитивности  $\delta_c$  и  $\delta_v$ :

$$\left( \delta_c = \frac{\Delta C_p}{C_{add.}}, \delta_v = \frac{\Delta V}{V_{add.}} \right). \quad \text{Обсуждены зависимости}$$

коэффициентов аддитивности  $\delta_c$  и  $\delta_v$  от концентрации электролита и состава растворителя МП-вода. Установлено определяющее влияние межмолекулярного взаимодействия компонентов смешанного растворителя на свойства трехкомпонентной системы МеГ-МП-вода.

[1] Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василев В.А. Ж. физ. химии. 2008. Т.82, №7. С. 1270.

[2] Новиков А.Н. Ж. физ. химии. 2011, Т. 85, № 9, с. 1664.

[3] Василёв В.А., Новиков А.Н. Ж. физ. химии. 1993. Т.67, №7. С. 1387.

[4] Василёв В.А. Ж. физ. химии. 1980. Т.54, №3. С. 796.

[5] Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василев В.А. Ж. физ. химии. 2008. Т.82, №7. С. 1270.

[6] Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василев В.А., // Ж. физ. химии. 2009. Т.83, №3. С. 473.

# ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ *n*- И *m*- НИТРОКОРИЧНЫХ АЛЬДЕГИДОВ С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ

Орлинсон Б.С., Брунилин Р.В., Махаева Т.А.

*ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», (ВолгГТУ), 400131, Россия, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, [phanchem@vstu.ru](mailto:phanchem@vstu.ru)*

Известно, что производные коричневого альдегида обладают достаточно низкой реакционной способностью в реакции Дильса-Альдера с циклопентадиеном.

Современным направлением в катализе реакции Дильса-Альдера является использование органических энантиоселективных катализаторов асимметрического синтеза. В то же время такие катализаторы обладают рядом недостатков, что ограничивает их практическое применение. В связи с этим нами исследована возможность некаталитического проведения реакции циклопентадиена с *n*- и *m*-нитрокоричными альдегидами.

Методом количественной ТСХ была изучена зависимость степени превращения исходных *n*- и *m*-нитрокоричных альдегидов от избытка циклопентадиена и способа дозирования реагентов. Установлено, что степень превращения исходных соединений выше 90% достигается только при 16 – 20 кратном избытке циклопентадиена, причём в случае *m*-нитрокоричного альдегида степень превращения несколько ниже по сравнению с *n*-производным. Показано, что степень превращения реагентов не зависит от способа ввода циклопентадиена (однократное или порционное введение). Это свидетельствует об отсутствии димеризации циклопентадиена в выбранных условиях процесса, или об её несущественном влиянии на изучаемую реакцию.

Таким образом нами подобраны условия позволяющие проводить реакцию циклопентадиена с *n*- и *m*-нитрокоричными альдегидами с высоким выходом без катализатора.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ НШ-4761.2012.3.*

## КОНДЕНСАЦИЯ БЕНЗИЛФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДОМ

Павлов Г.П., **Кормачев В.В.**

(Работа начата при жизни Вячеслава Васильевича Кормачева)

*ФГБОУ ВПО Чувашский государственный университет имени  
И.Н. Ульянова, 428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр.,  
15, pavlov\_gennadiy@bk.ru*

В начале 60-х годов 20 века Кухтиным В.А. с сотрудниками [1] и одновременно Ван-Дормаелем с сотрудниками [2] с использованием фосфониевых солей, содержащих активные метиленовые группы, или соответствующих им стабильных алкилиденфосфоранов, были получены фосфорсодержащие полиметиновые красители. Позднее описано значительное количество подобных соединений [3, 4]. В данной работе описываются результаты изучения метода синтеза и исследования диметиламиностирильных красителей, содержащих трифенилфосфониевый заместитель.

При длительном кипячении бромида 4-нитробензилтрифенилфосфония (1) с 4-диметиламинобензальдегидом в уксусном ангидриде нами получен хорошо кристаллизующийся из воды краситель (Т. пл. 170-172°C) с высоким коэффициентом экстинкции ( $\lambda_{\text{макс}}=405$  нм,  $\varepsilon_{\text{макс}}=33000$ ). Элементный анализ подтверждает ожидаемую конденсацию по активной метиленовой группе с образованием замещенного стильбена – 1-(4'-диметиламинофенил)-2-(4'-нитрофенил)-2-трифенилбромидфосфониозтена (2). В смеси уксусный ангидрид - уксусная кислота конденсация замедляется. В пиридине, еще быстрее в присутствии триметиламина, образуется известное [5] соединение - 4-диметиламино-4'-нитростильбен (3) ( $\lambda_{\text{макс}}=430$  нм,  $\varepsilon_{\text{макс}}=28000$ ). Это соединение получается также при длительном кипячении в водном или спиртово-водном растворе щелочи фосфорсодержащего стильбена (2). Оценка скорости его щелочного разложения в метаноле (концентрация 0,00001 М) методом электронной спектроскопии показывает на довольно высокую стабильность соединения (2): при комнатной

температуре оно не изменяется в спиртовой щелочи в течение нескольких недель, а при кипячении в той же среде полное его расщепление происходит за 5 часов.

При кипячении 4-нитробензилтрифенилфосфония (1) с диметиламинобензальдегидом в пиридине промежуточное образование соединения (2) не обнаружено, образуется только краситель (3). По-видимому, здесь происходит превращение фосфониевой соли (1) в алкилиденфосфоран и дальнейшая реализация схемы реакции Виттига, а не разложение фосфорсодержащего стильбена.

Нами предпринята попытка использовать для получения фосфорилированных стильбенов двух других бензильных производных фосфониевых солей - незамещенного бензилтрифенилфосфонийбромида и 3-нитробензилтрифенилфосфонийбромида. Однако при их многочасовом кипячении с диметиламинобензальдегидом в уксусном ангидриде даже спектроскопически заметное количество стильбенов не обнаружено.

Сравнение электронных спектров соединений (2) и (3) показывает, что введение трифенилфосфониевой группы в хромофорную систему вызывает заметный гипсохромный эффект. Это можно объяснить разобщением  $\pi$ -системы стирильного красителя под влиянием трифенилфосфониевой группы.

[1] Кухтин В.А., Казымов А.В., Воскобоева Т.Н. Синтез фосфоцианиновых красителей // ДАН СССР – 1961 - т. 140, №3 - с. 601-604.

[2] Dormael A. Van., Nus J., Deporter H. Les phosphines, une classe novellen de sensibilisateurs spectraux en photographie // Sci. Industr. Phot. - 1960, serie 2, t. 31, N 10 - p 389-391.

[3] Жмурова И.Н. Окрашенные фосфорорганические соединения. – В кн. Успехи химии фосфорорганических и сераорганических соединений. – Киев: Наукова думка. 1969. в. 1, с. 5-43.

[4] Боканов А.И., Эдельман Т.Г. Фосфорсодержащие красители. - В кн. Технология органических веществ. Т. 3 / Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР. – М.: 1973, с. 27-53.

[5] Belstein Handbuch der organischen Chemie. Bd. 12<sub>1</sub> - 1933, s. 553.

## СИГМА-КОНСТАНТЫ ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛАЗОГРУППЫ

Павлов Г.П., Кормачев В.В.

(Работа начата при жизни Вячеслава Васильевича Кормачева)

*ФГБОУ ВПО Чувашский государственный университет имени  
И.Н. Ульянова, 428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр.,  
15, [pavlov\\_gennadiy@bk.ru](mailto:pavlov_gennadiy@bk.ru)*

Волновые числа валентных колебаний С=О группы в ИК-спектрах ароматических карбонилсодержащих соединений могут быть описаны  $\sigma$  и  $\sigma^+$  константами заместителей ароматического кольца [1]. Регрессионный анализ данных, полученных в аналогичных условиях, использовано нами для определения величин  $\sigma$ , и  $\sigma^+$  диметиламинофенилазогруппы (табл. 1). ИК спектры соединений 1-5 измерены в разбавленных растворах  $\text{CCl}_4$  на приборе UR-20 в кюветах из NaCl толщиной 0.16 мм. Спектры соединений 1-2, 8 измерены для согласования эксперимента с литературными данными. Среднеквадратичная погрешность найденных значений  $\sigma^+$  равна 0.06, а  $\sigma$  - 0.11.

Полученные и использованные данные

Таблица 1

N	Заместитель Y Y-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COCH <sub>3</sub>	ν(C=O), см <sup>-1</sup>		σ <sup>+</sup>	σ
		Найдено	Лит.[1]		
1	H	1689	1691.2	0	0
2	<i>n</i> -NH <sub>2</sub>	1675	1677.1	-1.40	-0.66
3	<i>m</i> -N=N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - <i>n</i> <sup>1</sup>	1690	-	<b>0.06</b>	<b>0.20</b>
4	<i>n</i> -N=N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - <i>n</i> <sup>1</sup>	1684.5	-	<b>-0.45</b>	<b>-0.11</b>
5	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	-	1700.6	0.79	0.78
6	<i>n</i> -CN	-	1698.1	0.659	0.66
7	<i>n</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	1672.6	-1.70	-0.83
8	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	1699	1701.2	0.674	0.71
9	<i>m</i> -NH <sub>2</sub>	-	1688.3	-0.16	-0.16

[1] Laurence C., Berthelot M. Substituent effect in infrared spectroscopy. Part 5. Carbonyl stretching frequency in meta and para-substituted aromatic carbonyl compounds.-J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1979, part 2, N 1, p. 98-102.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ С КЕТОННЫМИ ГРУППАМИ

**Петров А.Е., Лапин В.О.**

*ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени  
И.Н. Ульянова», 428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр.,  
15; [ae.petrov@mail.ru](mailto:ae.petrov@mail.ru)*

Среди реакционноспособных мономеров большой интерес представляют кремнийсодержащие мономеры с кетонными группами, т.к. полишиффовые основания, полученные с их использованием, должны обладать высокими физико-механическими и физико-химическими свойствами. В связи с этим в настоящей работе проведены исследования по синтезу трифункциональных кремнийсодержащих мономеров с кетонными группами (ККСМ) и изучены их свойства.

Трифункциональные ККСМ синтезировали взаимодействием рассчитанных количеств метилтрихлорсилана или фенилтрихлорсилана с диацетоновым спиртом в присутствии триэтиламина (ТЭА) в одну стадию. Синтезы осуществлялись при охлаждении, в среде толуола в трехгорлой колбе, снабженной электромеханической мешалкой и системой создания инертной атмосферы (азота).

После отделения фильтрованием осадка продукта взаимодействия  $\text{HCl}$  с ТЭА и части толуола под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом, были получены соответствующие растворы ККСМ. В дальнейшем растворы переосаждали гексаном в оставшейся части толуола и получали искомые мономеры. Чистота и индивидуальность мономеров определялись методами ТСХ, ИК-спектроскопии и термического осаждения. Для ККСМ также определялись плотность, кинематическая и динамическая вязкости. Показано, что мономер, на основе фенилтрихлорсилана, обладает большей плотностью и вязкостью по сравнению с мономером на основе метилтрихлорсилана. В дальнейшем планируется получение полишиффовых оснований и модификация резиновых смесей на основе полярных каучуков синтезированными мономерами.

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЛЕНКИ В СИЛИКОФОСФАТНЫХ СИСТЕМАХ

Петровская Т.С.

*Томский политехнический университет, 634050, Россия, г.  
Томск, пр.Ленина,30; e-mail pts@tpu.ru*

Золь-гель методом из пленкообразующих растворов (ПОР) на основе тетраэтоксисилана и фосфорной кислоты с добавлением солей кальция и натрия получены тонкие пленки в оксидных системах при содержании, мас. %:  $\text{SiO}_2$  10-85,  $\text{P}_2\text{O}_5$  5-40,  $\text{CaO}$  10-50,  $\text{Na}_2\text{O}$ -10.

Получение пленок состоит из 3-х этапов. Первый «растворный» этап связан с процессами, протекающими в жидкой фазе – ПОР. Второй - «поверхностный» обусловлен процессами, протекающими при нанесении раствора на поверхность подложки. Третий - «твердофазный» - при термообработке пленок, приводит к образованию оксидных фаз.

Исследования физико-химических процессов в растворах и изучение их пленкообразующей способности проводили путем измерения вязкости при хранении ПОР. Получение пленок из растворов основано на способности исходных веществ вступать в реакцию гидролитической поликонденсации и образовывать коллоидные растворы [1], в процессе старения которых происходит увеличение массы частиц и, как следствие, изменение вязкости. Вязкость ПОР возрастает в зависимости от времени хранения, при повышении рН от 2 до 3,5, а также в результате увеличения содержания солей кальция и натрия.

Рост вязкости обусловлен увеличением содержания гидроксильных групп в результате взаимодействия хлоридов кальция и натрия с водой, что способствует развитию процессов гидролитической поликонденсации. Взаимодействие силанольных группировок с фосфатным компонентом [2] и продукта этой реакции с ионами кальция стабилизирует силикатный гель благодаря образованию трехмерной структуры.

Характер изменения вязкости от времени позволяет выделить три стадии процессов в растворе: переход истинного

раствора в коллоидный и образование золя; достижение предельной величины вязкости, при которой формируются пленки; переход из состояния «золь» в состояние «гель». Продолжительность стадий зависит от соотношения компонентов в ПОР.

Согласно данным комплексного термического анализа, рентгенофазового анализа и расчетам кинетических параметров, процесс формирования оксидных систем при термообработке пленок идет в несколько стадий: удаление физически и химически связанной воды, сгорание спирта и продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп, образование оксидных фаз.

ИК-спектры показывают, что структура пленок формируется кремнийкислородными и фосфоркислородными атомными группами, о чем свидетельствует присутствие в ИК-спектрах полос 667...680, 590...620, 930...965 и 920...950, 1040...1078  $\text{см}^{-1}$ , а также полос, характеризующих колебания тетраэдрических группировок  $\text{SiO}_4$  (592...681  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\text{PO}_4$  (929...1078  $\text{см}^{-1}$ ). Группа полос в области 550...750  $\text{см}^{-1}$  обусловлена симметричными колебаниями мостиковых связей Si-O-Si в тетраэдрах. Полосы поглощения в области 400...550  $\text{см}^{-1}$  связаны с деформационными колебаниями связей O-Si-O и валентными колебаниями связей в  $[\text{CaO}_6]$  – октаэдрах.

Вода присутствует в пленках до 800 °С. При термообработке до 600 °С органические соединения удаляются полностью.

Толщина пленок регулируется от 90 мкм и больше в зависимости от поставленной задачи.

По данным атомно-силовой микроскопии при содержании  $\text{SiO}_2$  более 50 % образуются однородные пленки, ниже 50 %  $\text{SiO}_2$  и увеличении содержания CaO и  $\text{P}_2\text{O}_5$  - структурированные пленки с развитым рельефом, высокой шероховатостью и адсорбционными свойствами, которые используются для регулирования поверхностных свойств функциональных материалов.

[1] Петровская Т.С., Борило Л.П. Стекло и керамика. 2012, 1, 25 – 29.

[2] Белецкий Б.И., Свентская Н.В. Стекло и керамика. 2009, 3, 26 – 30.

## О СТЕПЕНИ ПОЛИЯДЕРНОСТИ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Повар И.Г.

*Институт химии Академии Наук Республики Молдова, MD2028,  
Республика Молдова, г.Кишинев, ул. Академией,3;  
iprovar@yahoo.ca*

В данной работе в качестве меры образования полиядерных гидроксокомплексов в системе ион металла – водный раствор предложена функция  $P$ , представляющую собой производную логарифма общей концентрации иона металла по логарифму равновесной концентрации иона металла в растворе.

Для реакций образования полиядерных гидроксокомплексов состава  $M_i(OH)_j$ :



условие материального баланса по металлу имеет вид:

$$C_M = \sum_{i=0} \sum_{j=1} i[M_i(OH)_j] = [M] \left( 1 + \sum_{i=1} \sum_{j=1} i[K_{ij}[M]^{i-1}[H^+]^{-j}] \right) = [M]\alpha_M. \quad (2)$$

Здесь через  $C_M$  и  $[M]$  обозначены общая и равновесная концентрации иона металла,  $\alpha_M$  представляет собой степень комплексообразования (функция закомплексованности). Ввиду того, что  $\alpha_M$  зависит от  $[M]$ , представляет интерес выяснить смысл следующей функции:

$$P = \frac{\partial \ln C_M}{\partial \ln [M]} \quad (3)$$

Из уравнения (2) имеем:

$$\ln C_M = \ln [M] + \ln \alpha_M.$$

Отсюда получаем:

$$1 = \frac{\partial \ln [M]}{\partial \ln C_M} + \frac{\partial \ln \alpha_M}{\partial \ln C_M}. \quad (4)$$

С учетом того, что

$$\frac{\partial \ln C_M}{\partial \ln \alpha_M} = \frac{\partial \ln[M]}{\partial \ln \alpha_M} \frac{\partial \ln C_M}{\partial \ln[M]}, \quad (5)$$

из (4) получаем

$$\frac{\partial \ln C_M}{\partial \ln[M]} = 1 + \frac{\partial \ln \alpha_M}{\partial \ln[M]} \quad (6)$$

Легко доказать, что справедливо следующее соотношение:

$$\frac{\partial \ln \alpha_M}{\partial \ln[M]} = \frac{1}{\alpha_M} \sum_{i=1} \sum_{j=1} i(i-1) K_{ij} [M]^{i-1} [H^+]^{-j} \quad (7)$$

Подставляя (7) в (6), после ряда преобразований получаем:

$$P = \frac{1 + \sum_{i=1} \sum_{j=1} i^2 K_{ij} [M]^{i-1} [H^+]^{-j}}{1 + \sum_{i=1} \sum_{j=1} i K_{ij} [M]^{i-1} [H^+]^{-j}}. \quad (8)$$

Этому выражению может быть придана другая форма, если ввести степень образования (парциальную мольную долю)  $f_{ij}$  комплекса  $M_i(OH)_j$ :

$$f_{ij} = \frac{i[M_i(OH)_j]}{C_M} = \frac{iK_{ij}[M]^{i-1}[H]^{-i}}{1 + \sum_{i=1} \sum_{j=1} iK_{ij}[M]^{i-1}[H]^{-i}} \quad (9)$$

Учитывая, что  $\sum_{i=0} \sum_{j=1} f_{ij} = 1$ , для функции  $P$  получаем:

$$P = \frac{\partial \ln C_M}{\partial \ln[M]} = \sum_{i=1} \sum_{j=1} i f_{ij} \quad (10).$$

Как видно из этого уравнения, функция  $P$  изменяется в пределах  $1 \leq P \leq i$ , где  $i$  является максимальным числом ионов металла в комплексе  $M_i(OH)_j$ . Следовательно, эта функция, являясь мерой изменения равновесной концентрации при изменении общей концентрации иона металла, характеризует степень образования полиядерных гидроксокомплексов. Чем больше  $P$ , тем больше вклад полиядерных гидроксокомплексов и, наоборот, при  $P=1$  полиядерные гидроксокомплексы не образуются. Полученные выше соотношения могут быть обобщены на случай образования комплексов любого состава.

## ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ОСНОВНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БИОТОПЛИВ ОТ СОДЕРЖАНИЯ МОНОАТОМНЫХ СПИРТОВ

<sup>а</sup>Повар И., <sup>б</sup>Черемпей В., <sup>а</sup>Пинтилие Б., <sup>а</sup>Цымбалюк Н.,  
<sup>а</sup>Спыну О., <sup>а</sup>Лупашку Ф., <sup>б</sup>Хэбэшеску И.

<sup>а</sup> *Институт химии Академии Наук Республики Молдова, MD2028, Республика Молдова, г.Кишинев, ул. Академией,3;*

<sup>б</sup> *Научно-исследовательский институт механизации и электрификации сельского хозяйства (ИСМЕА "Mecagro"), Республика Молдова, г.Кишинев, MD2068, ул. Мирон Костин, 7; ipovar@yahoo.ca*

Изучено влияние добавленных спиртов, этанола и бутанола, на основные свойства биотоплив, как октановое число, плотность, давление насыщенных паров, и кривые дистилляции. Эти свойства непосредственно связаны с составом биотоплив и их предсказание основано на знании характеристик их компонентов. Данное исследование показывает возможность получение топлив различного уровня устойчивости к детонации, используя бензин с различным содержанием спиртов.

Изучены физико-химические свойства (плотность, давление насыщенных паров, кривые дистилляции, октановое число и др.), наряду с эксплуатационными свойствами таких топлив как: (а) бензин-80 бренд, (б) этанол  $C_2H_5OH$  (полученный из сладкого сорго, виноградного муста, зерна, отделенных от эфираальдегидных фракций) и н-бутанол  $C_4H_9OH$ , (в) двухкомпонентные смеси спирта и бензина (этанол-бензин, бутанол-бензин) в пропорциях: 10:90, 20:80, 30:70, 40:60 и 50:50 (об. %), (г) трехкомпонентные смеси спиртов и бензина (бутанол-этанол-бензин). Полученные результаты показывают, что физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики смесей спиртов и бензина зависят как от индивидуальных характеристик спиртов, так и от концентрации каждого компонента в смеси.

Установлено, что добавление 40 - 50% об. этанола имеет положительный эффект на исходную температуру дистилляции,

которая стабилизируется в области 38 - 44 °С. Влияние бутанола на исходную температуру дистилляции идентично этанолу. Добавление спиртов до 20 об.%. в бензин ведет к синергетическому эффекту, увеличивая температуру до 1 - 8 °С. При добавлении бутанола этот эффект ниже чем для этанола. Увеличение содержания этанола более чем 20 об.% ведет к увеличению значения  $t_{10}$  биотоплива на 1 - 8 °С. Наилучшие топлива для старта двигателя являются смеси содержащие до 20 - 30 об. %. Снижение температуры  $t_{50}$  для биотоплив, особенно в случае концентрации бутанола до 30 об. %, улучшают характеристики топлив, ввиду синергетического эффекта при взаимодействии компонентов. Уменьшение  $t_{90}$  и  $t_{\text{гипокрит}}$  приводит к более полному сгоранию топлива. Кривые дистилляции свидетельствуют, что добавление спиртов влияет незначительно на исходные и конечные точки дистилляции, однако наблюдается определенное снижение промежуточных температур дистилляции ( $t_{10}, t_{50}, t_{90}$ ) смесей спиртов и бензина. Давление насыщенных паров по Рейду (RVP) изученных топлив не превышают существующие нормативные требования и технические документации (RVP < 80 kPa). Давление паров для бензина А-80 gasoline изменяется в области 49 - 54.3 kPa, тогда как для биотоплив с объемным содержанием 10% и 20% этанола изменяется в интервале 57-61.2 kPa. Добавление бутанола (RVP 4kPa) с объемными долями 10% и 20% снижает RVP в бензине соответственно на 3.4 и 6.8 kPa, в то время как для биотоплива E20 на 6.4 и 10.3 kPa соответственно. Добавление этанола к бензину (МОЧ 75.5) обеспечивает более сильное увеличение октанового числа ( $\Delta\text{МОЧ} = 0.47$  ед. об.%) чем в случае добавления бутанола ( $\Delta\text{МОЧ} = 0.17$  ед. об.%). В аналогичных условиях, добавление спиртов приводит к большему увеличению ИОЧ по сравнению с МОЧ. Добавление до 20 об.% бутанола практически не влияет на устойчивость к детонации биотоплива E20 (MON 84.8 - 84.6).

Полученные результаты показывают возможность получения биотоплив с различными уровнями устойчивости к детонации, используя бензин с различными химическими компонентами и различными фракциями спиртов.

## БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНОМОЧЕВИН, СОДЕРЖАЩИЕ NO- ГЕНЕРИРУЮЩИЙ ФРАГМЕНТ

Прошин А.Н., Вишневская Е.М., Серков И.В.

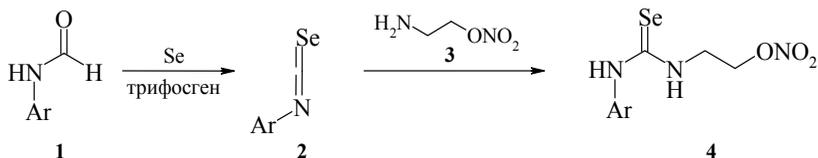
*ФГУБН Институт Физиологически Активных Веществ РАН,  
142432, РФ, Московская обл., Черноголовка, Северный пр-д, 1;  
e-mail: [proshin@ipac.ac.ru](mailto:proshin@ipac.ac.ru)*

В настоящее время одним из перспективных направлений медицинской химии является создание многофункциональных лекарственных препаратов, способных взаимодействовать с несколькими мешенями. Одним из направлений в создании таких мультитаргетных препаратов является введение в молекулу известного лекарственного соединения фрагмента, являющегося генератором окиси азота (NO) [1]. NO является эндогенной сигнальной молекулой с широким спектром биологической активности и играет важную роль в функционировании многих систем организма, в том числе и ЦНС. Эта стратегия была применена нами при создании бинарных соединений на основе 1,2,4-тиадиазола [2] и нестероидных противовоспалительных препаратов [3].

Химия селеноорганических соединений является одним из бурно развивающихся направлений элементарной химии. При этом они интересны не только как химические соединения с уникальными свойствами, но и как биологически активные вещества с широким спектром действия [4]. Так, синтезированные нами селеновые аналоги 1-азабицикло[3.3.1]нона-ингибируют глутамат-зависимый захват  $^{45}\text{Ca}^{2+}$  в синапсомы коры мозга крыс, и могут, тем самым, влиять на патологические процессы при различных нейродегенеративных заболеваниях [5].

Нами синтезированы неописанные ранее селеномочевинны, содержащие NO-генерирующий фрагмент. В качестве такого фрагмента была использована нитроксигруппа, которая вводилась в целевое соединение с помощью алкильного линкера. Для этой цели был использован нитроэтанолламин (3),

который получали нитрованием этаноламина 100% азотной кислотой в хлористом метиле. Изоселеноцианаты (**2**) были синтезированы кипячением в толуоле смеси соответствующих формамидов (**1**), трифосгена и селена (порошок) в присутствии триэтиламина. Полученные изоселеноцианаты (**2**) конденсировали с нитроэтаноломином (**3**) в ацетоне и получали целевые селеномочевины (**4**).



Работа выполнена при финансовой поддержке госконтракта по ФЦП № 14.740.11.0810, гранта по Программе Президиума РАН № 7, гранта РФФИ № 11-03-00863-а.

- [1] Серков И.В., Безуглов В.В., *Успехи химии*. 2009, 78, 442.
- [2] Прошин А.Н., Серков И.В., Бачурин С.О., *Патент РФ № 2434856*, 13.07.2011
- [3] Серков И.В., Безуглов В.В., *ДАН*, 2009, 425 (6), 777.
- [4] May S.W., *Expert Opin. Investig. Drugs*, 2002, 11, 1261.
- [5] Прошин А.Н., Серков И.В., Бачурин С.О., *ДАН*, 2012, 443 (2), 1.

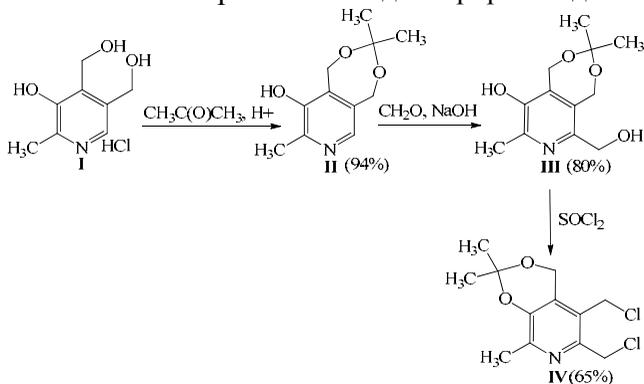
# СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 6-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДОКСИНА

Пугачев М.В., Штырлин Н.В., Штырлин Ю.Г.

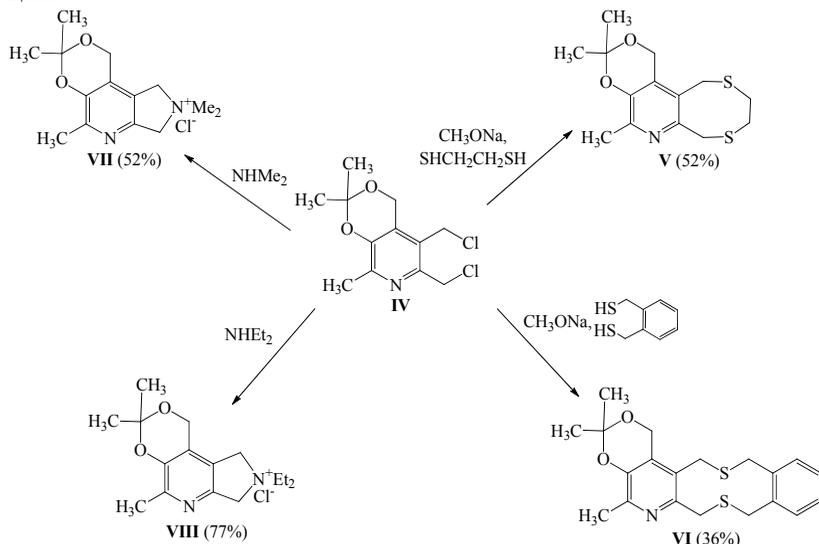
ФГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Россия, г. Казань, Кремлевская ул. 8;  
[pugachev.mihail@gmail.com](mailto:pugachev.mihail@gmail.com)

Витамин В<sub>6</sub> является одним из важнейших соединений необходимых для функционирования живых организмов. Среди более тысячи производных, полученных на его основе, обнаружены вещества, обладающие многими видами биологической активности. В рамках настоящего исследования рассмотрены способы получения гетероциклических структур на основе 6-гидроксиметилпиридоксина.

На первом этапе нами был осуществлен синтез дихлорпроизводного **IV**, осуществленный в три стадии. На первой производилась ацетонидная защита гидроксиметильных групп в 4- и 5-положениях пиридоксина. Далее осуществлялось гидроксиметилирование полученного семичленного циклического кетала **II** в щелочной среде. На последней стадии взаимодействием кетала **III** с хлористым тиоилом происходила изомеризация семичленного цикла в шестичленный с образованием дихлорпроизводного **IV** [1].



В реакциях нуклеофильного замещения соединения **IV** с эквимольным количеством дитиола (этандитиола и *o*-бис(меркаптометил)бензола) были получены циклические сульфиды **V** и **VI**. В реакциях соединения **IV** со вторичными аминами, в частности диэтиламино и диметиламино, с хорошими выходами были получены трициклические продукты **VII** и **VIII**, содержащие четвертичный атом азота в пятичленном цикле.



Таким образом, в результате проведенного исследования с использованием реакций нуклеофильного замещения с дитиолами и вторичными аминами впервые получены гетероциклические структуры, содержащие пяти, восьми или десятичленный цикл, сочлененный с пиридиновым кольцом пиридоксина.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (ГК № 14.740.11.1027 от 23 мая 2011).

[1] Штырлин Н.В., Сысоева Л.П., Лодочникова О.А., Мусин Р.З., Штырлин Ю.Г. Уч. зап. Казанского ун-та., 2011, 153 (3), 31-39.

## ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИХЛОР-2-ПЕНТЕН-1,5-ДИОНОВ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ФИНКЕЛЬШТЕЙНА

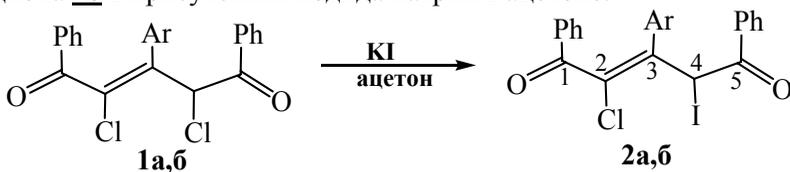
Пчелинцева Н.В., Меньшова М.А.

*Саратовский государственный университет им. Н.Г.  
Чернышевского, 410026, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская,  
8, e-mail: PchelinzevaNV555@mail.ru*

С целью расширения ряда функционализированных непредельных 1,5-дикетонов представляло интерес ввести в структуру дихлорпентендионов атом иода с последующим замещением его на биоактивные группы.

Для введения атома иода существует удобный в препаративном оформлении способ по Финкельштейну [1], суть которого сводится к замещению атома хлора или брома в структуре органического соединения на атом иода под действием иодидов щелочных металлов в органическом полярном растворителе (ацетоне, метилэтилкетоне, воде, метаноле).

Нами осуществлена реакция Финкельштейна с использованием 2,4-дихлор-1,3,5-трифенил-2-пентен-1,5-диона **1a** и 2,4-дихлор-3-(4-метоксифенил)-1,5-дифенил-2-пентен-1,5-диона **1б** в присутствии иодида натрия в ацетоне.



**1,2 a** Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **б** Ar=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>-4

По данным тонкослойной хроматографии превращение исходных дикетонов **1a,б** проходило при нагревании реакционной смеси, состоящей из дикетона и иодида калия в среде ацетона в течение 5 часов. В результате реакции выделены 2-хлор-4-иод-1,3,5-трифенил-2-пентен-1,5-дион **2a**, 2-хлор-4-иод-3-(4-метоксифенил)-1,5-дифенил-2-пентен-1,5-дион **2б** с выходами 64 и 79%, соответственно.

Состав хлориоддикетонов **2а,б** установлен на основании данных элементного анализа. Строение соединения **2а** подтверждено данными ИК, ЯМР спектроскопии. В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР хлориодкетона **2а** смещение сигнала Н-4 в область  $\delta$  4.26 м.д. по сравнению с сигналом аналогичного протона при  $\delta$  4,47 м.д. в спектре дихлорпентендиона **1а** свидетельствует о замещении атома хлора иодом в положении С-4. В ИК спектре дикетона **2а** в области 694-627  $\text{см}^{-1}$  имеются характерные полосы поглощения С-Cl и С-I связей. Введение атома иода в структуру пентендиона приводит к увеличению частот колебаний С=C и С=О: полосу в области  $\nu$  1647  $\text{см}^{-1}$  можно отнести к колебанию С=C связи, низкочастотную полосу при 1680  $\text{см}^{-1}$  – к колебаниям С=О связи, сопряженной с С=C связью, высокочастотную полосу при 1709  $\text{см}^{-1}$  к колебанию несопряженного карбонила, в  $\alpha$ -положении которого присутствует атом иода.

Положение и интенсивность полос валентных колебаний сопряженных С=О и С=C связей в ИК спектре определяют конформационное состояние кратных связей. Величина отношения интенсивностей, находящаяся в пределах 2.5-2.6, а также невысокое значение разности частот колебаний С=О и С=C связей (33  $\text{см}^{-1}$ ) позволяют отнести 2-хлор-4-иод-1,3,5-трифенил-2-пентен-1,5-дион **2а** к соединениям с преимущественным *S-транс*-конформационным положением С=C и сопряженной с ней С=О связями.

Таким образом, в реакции дихлорпентендионов **1а,б** с иодидом калия имеет место нуклеофильное замещение атома хлора  $\alpha$ -хлорпропанонильного фрагмента, как более реакционноспособного по сравнению с атомом хлора при двойной С=C связи хлорпропанонильного фрагмента.

Осуществленное нами превращение хлорпентендионов под действием иодида калия в ацетоне позволяет перейти к смешанным галогензамещенным непредельным 1,5-дикетонам.

[1] Finkelstein H. Darstellung organischer Iodide aus den entsprechenden Bromiden und Chloriden. *Chemische Berichte*. 1910, 43, 1528-1532.

## ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ГРУПП ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА ТИОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.

*ГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»  
Министерство образования и науки РФ, 170000, Россия, г.  
Тверь, ул. Желябова, 33; [d002186@tversu.ru](mailto:d002186@tversu.ru)*

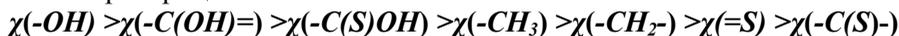
Молекулы и радикалы таутомерной тионной формы тиокарбонных кислот  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-C(S)OH}$  относятся к интермедиатам лекарственных препаратов. Являясь промежуточными продуктами синтеза тиоамидов, в том числе противотуберкулёзных препаратов этионамида и протионамида, данные соединения возникают при первичном распаде лекарств. Эти продукты метаболизма способны эффективно связывать свободные радикалы, образующиеся при автоокислении многих органических соединений. Отсюда интерес к ним фармакологов. Например, тиокарбонные кислоты используются в производстве биодобавок и создании радиопротекторов.

Изучение фармакологической активности и моделирование метаболических цепей становится возможным при исследовании основных физико-химических характеристик молекул - геометрического строения, топологии электронной плотности, термодинамических и энергетических свойств (энтропии, энтальпии, теплоемкости, свободной энергии Гиббса, барьеров реакций и конформационных превращений).

Объединение атомов в молекулу вызывает перераспределение электронной плотности – индуктивный эффект. Величина эффекта зависит от электроотрицательности объединяемых фрагментов. Электроотрицательность ( $\chi$ ) выражается в свойстве атомов или групп в молекуле отдавать (+I, положительный индуктивный эффект) или оттягивать на себя (-I, отрицательный индуктивный эффект) электронную плотность заместителей. Количественной мерой  $\chi$ , согласно определению, служит заряд атома или группы, возникающий под влиянием соседних структурных частей, а изменение

зарядов при замещении атомных группировок позволяет сравнивать величины  $\chi$  замещаемых элементов. Указанное перераспределение электронной плотности групп приводит к появлению и локализации нуклеофильных и электрофильных фрагментов в пределах одной молекулы. Таким образом, из сравнения электроотрицательности групп можно предсказать пространственное расположение областей нуклеофильности и электрофильности. Целью данной работы являлось создание качественной шкалы электроотрицательностей  $\chi$  наиболее распространенных функциональных групп в соединениях, содержащих атомы поливалентной серы и кислорода.

Равновесное строение молекул было рассчитано с использованием программы GAUSSIAN 03 [2] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Анализ распределения электронного строения [1] гомологов  $\text{CH}_3\text{-(CH)}_n\text{-C(S)OH}$ , где  $n \leq 8$ , проведен с помощью программы AIMALL [3]. Заряды атомов ( $q$ ) вычислялись в рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (QTAIM) [1] численным интегрированием в пределах межатомных поверхностей и изоповерхности 0.001 а.е. Погрешность расчёта заряда составляла не более 0.002 а.е. (1 а.е. =  $1.6 \times 10^{-19}$  Кл). Соединения  $\text{CH}_3\text{-(CH)}_n\text{-C(S)OH}$ , где  $n \leq 8$ , были представлены в виде комбинации групп, и, исходя из групповых зарядов тиокетонной  $q(-\text{C(S)-})$ , спиртовой  $q(-\text{C(OH)=})$ , тиокарбонной  $q(-\text{C(S)OH})$ , гидроксильной  $q(-\text{OH})$ , сульфидной ( $=\text{S}$ ) групп и групп  $q(-\text{CH}_3)$  и  $q(-\text{CH}_2-)$ , и величины, полученные для отдельных атомов, были разнесены по функциональным группам. Качественное сравнение  $\chi$  было проведено из сопоставления зарядов групп [4] и построена шкала электроотрицательностей:



[1] Бейдер Р. *Атомы в молекулах: Квантовая теория*. М., 2001. 532с.

[2] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H. B., et al. // *Gaussian 03 (Revision E0.1)*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.

[3] Todd A. Keith, *AIMAll (Version 10.03.25)*, 2010 (aim.tkgristmill.com)

[4] Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *Журнал прикладной химии*, 2011, 84(9), 1578-1580.

# СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ ГРУПП НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.

*ГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»  
Министерство образования и науки РФ, 170000, Россия, г.  
Тверь, ул. Желябова, 33; [d002186@tversu.ru](mailto:d002186@tversu.ru)*

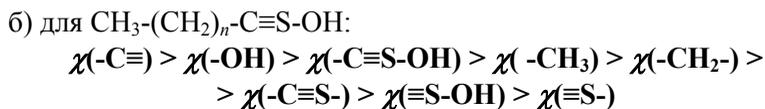
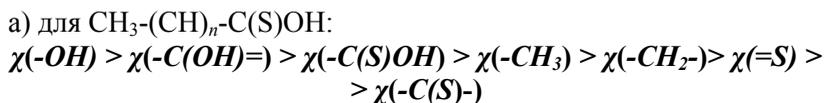
Органические соединения, содержащие атомы поливалентной серы и кислорода, являются метаболитами и интермедиатами большого количества лекарственных препаратов. Исследование основных характеристик молекул - геометрического строения, топологии электронной плотности, термодинамических и энергетических свойств – позволяет прогнозировать фармакологическую активность лекарств, а также моделировать метаболические цепи.

Различие в электроотрицательности ( $\chi$ ) фрагментов, объединяемых в молекулу, приводит к перераспределению их электронной плотности и появлению нуклеофильных и электрофильных областей. Количественной мерой  $\chi$  служит заряд, возникающий под влиянием окружения, а изменение зарядов при замещении атомных группировок позволяет сравнивать величины  $\chi$  замещаемых элементов. Целью данной работы является расширение шкалы электроотрицательностей наиболее распространенных функциональных групп.

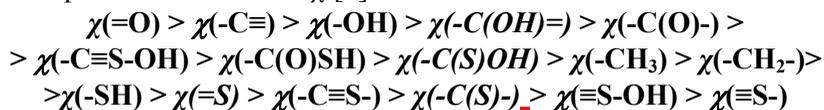
Нами было проанализировано электронное строение молекул гомологических рядов  $\text{CH}_3\text{-(CH)}_n\text{-C(S)OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-C}\equiv\text{S-OH}$  и  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-C(O)SH}$ , где  $n \leq 8$ , и получена качественная шкала электроотрицательностей групп, составляющих молекулы. Равновесное строение молекул было рассчитано с использованием программы GAUSSIAN 03 [2] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Анализ распределения электронного строения [1] проведен с помощью программы AIMALL [3]. Заряды атомов ( $q$ ) вычислялись в рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (QTAIM) [1] численным интегрированием в пределах межатомных поверхностей и изоповерхности 0.001 а.е.

Погрешность расчёта заряда составляла не более 0.002 а.е. (1 а.е. =  $1.6 \times 10^{-19}$  Кл).

Изученные соединения были представлены в виде комбинаций функциональных групп, и величины, полученные для отдельных атомов, были разнесены этим по группам. Построение шкалы  $\chi$  было сделано из сопоставления групповых зарядов [4,5], и электроотрицательностей для каждого ряда имеют вид:



Из сопоставления зарядов групп и индивидуальных шкал была построена общая шкала  $\chi$  [4]:



[1] Бейдер Р. *Атомы в молекулах: Квантовая теория*. М., 2001. 532с.

[2] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H. B., et. al., // *Gaussian 03 (Revision E0.1)*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.

[3] Todd A. Keith, *AIMAll (Version 10.03.25)*, 2010 ([aim.tkgristmill.com](http://aim.tkgristmill.com))

[4] Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *Журнал прикладной химии*, 2011, 84(9), 1578-1580.

[5] Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия*. 2010. № 10. С. 4-8.

**КОМПОЗИТНЫЕ КАТОДЫ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ  
ПЕРОВСКИТОВ  $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$   
( $x = 0; 0.2$ ) ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ**

**Сарычева Н.С., Цветков Д.С.**

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина», 620083, г.  
Екатеринбург, пр. Ленина, 51; [sarycheva.nadezhda@mail.ru](mailto:sarycheva.nadezhda@mail.ru)*

Твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) функционирует по принципу прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую, что обеспечивает высокую эффективность и экологичность процесса энергопроизводства. Основной проблемой при создании ТОТЭ выступает подбор материалов, обладающих требуемым комплексом полезных свойств, обеспечивающих приемлемую работоспособность устройства.

Из литературы известно [1, 2], что двойной перовскит  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$  является перспективным катодным материалом, так как обладает смешанной электронно-ионной проводимостью, стабильностью в рабочей газовой атмосфере. Основным недостатком  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$  выступает неудовлетворительная механическая совместимость с твердыми кислород-ионными электролитами ТОТЭ [3]. Настоящая работа посвящена изучению физических и электрохимических свойств композитных катодов  $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0.2$ ) – у  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$  ( $y = 10 \div 50$  масс. %) в контакте с твердым электролитом  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ .

Порошкообразные образцы составов  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$  и  $GdBaCo_{1.8}Fe_{0.2}O_{6-\delta}$  синтезировали глицерин-нитратным способом из исходных веществ  $Gd_2O_3$  («ГДО-Г»),  $BaCO_3$  («ос.ч»), металлического  $Co$ ,  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  («ч.д.а.»). Полученные после пиролиза оксиды подвергли отжигу при температурах 700 и 900°C с промежуточным перетирианием. Однофазность образцов была установлена рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре ДРОН-6 в  $Cu$   $K\alpha$ -излучении.

Композитные электроды  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0.2$ ) –  $y$   $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$  готовили физическим смешением в агатовой ступке с этиловым спиртом порошкообразных двойных перовскитов и  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$  в различном массовом соотношении ( $y = 10\div 50$  масс. %).

Методом высокотемпературной дилатометрии (дилатометр NETZSCH DIL 402 C) для образцов получили зависимость относительного линейного расширения керамических брусков от температуры в интервале 30-1100 °С на воздухе. Показано, что величина среднего коэффициента термического расширения уменьшается с увеличением содержания электролита в композите.

Общую электропроводность образцов  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0.2$ ) –  $y$   $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$  ( $y = 10\div 50$  масс. %) измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе в температурном интервале 30-1100 °С в воздушной атмосфере. Согласно результатам измерений введение электролита в катодный материал уменьшает его общую электропроводность и меняет ход температурной зависимости электрической проводимости.

Измерение величины поляризационного сопротивления (ASR) катодов провели методом импедансной спектроскопии. Измерения осуществили на импедансметре «Элинс Z500-PX» на симметричных ячейках катодный материал | электролит | катодный материал в интервале частот от 10 Hz до 0.5 MHz и температурном интервале 550-750 °С с шагом 50 °С. Показано, что введение твердого электролита в катодный материал позволяет значительно снизить значение ASR, минимум которого приходится на содержание электролита в образце, равное 35 масс. %.

[1] Tarancón A., Peña-Martínez J., Marrero-López D., Morata A., Ruiz-Morales J.C., Núñez P. *Solid State Ion.*, 2008, 179, 2372-2378.

[2] Tsvetkov D.S., Sereda V.V., Zuev A.Yu. *Solid State Ion.*, 2010, 192, 215-219.

[3] Zhou Q., Wang F., Shen Y., He T. *Journal of Power Sources*, 2010, 195, 2174-2181.

## НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ЭКСТРАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ

**Свитовый В.М.**

*УНУС "Уманский государственный аграрный университет",  
20305, Украина, Черкасская обл., г. Умань, ул. Институтская 1;  
svt.um@mail.ru*

Органическое вещество почв изучают после экстракции его растворами щелочи. Однако при этом значительная часть органического вещества почв не экстрагируется. Такое органическое вещество называют гумин. В связи с этим возникают трудности в изучении химического строения органического вещества входящего в состав гумина.

Для понимания процессов протекающих при возникновении органоминеральных коллоидов почвы нами был поставлен эксперимент. Органическое вещество черноземной почвы было экстрагировано раствором 0,1н NaOH и им обработали суглинок добытый из глубины 3 метров с первоначальным содержанием органического углерода на уровне 0,12% от массы почвы. Затем его промыли 0,1н NaOH после декальцинации 0,5н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и определили в нем содержание органического углерода.

Результаты исследований. При проведении декальцинации и последующем промывании 0,1н NaOH в суглинке осталось 0.42% органического углерода от массы почвы. Местные черноземы, при их сельскохозяйственном использовании без внесения удобрений, имеют около 0,97% органического углерода этой фракции.

Выводы. Нет оснований предполагать, что химическое строение органического вещества гумина значительно отличается от строения молекул органического вещества извлекаемого из почвы 0,1н NaOH после декальцинации.

## ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЧЕРЕЗ ИНТЕРФЕЙС В СИСТЕМЕ $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{MoO}_3$

Селенских Я.А., Пестерева Н.Н.

*ФГАОУ ВПО "Уральский федеральный университет им. первого  
Президента России Б.Н. Ельцина", 620002, Россия, г.  
Екатеринбург, пр. Мира, 19; [ya.selenskih@mail.ru](mailto:ya.selenskih@mail.ru)*

Система  $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3$  – эвтектическая,  $T_{\text{ЭВТ}} \approx 776$  °С.  
Эксперименты проводили в ячейке



при 550 и 600°С. В спонтанных условиях, без пропуска тока, происходит самопроизвольный перенос  $\text{MoO}_3$  из обоих брикетов в брикет  $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$  – масса  $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$  увеличивается, и  $\text{MoO}_3$  распространяется по внутренней поверхности  $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ , образуя двухфазный композит  $\{\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{MoO}_3\}$  содержащий  $\text{MoO}_3$  до 15 мольн.% (600°С, 70 ч).

Эксперименты в электрическом поле, проведенные в симметричной ячейке (1) ( $T=600^\circ\text{C}$ ,  $U=300\text{В}$ ,  $I=1\text{мА}$ ,  $Q \leq 55$  Кл) показали, что масса брикета  $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ , также прибывает, однако скорость втягивания оказалась на порядок меньше, чем в самопроизвольном процессе, рис. 1.

В связи с этим исследовали, как влияет величина  $U$ , наложенного на ячейку (1), на интенсивность массопереноса. Эксперименты проведенные при  $T=550^\circ\text{C}$ , при напряжении  $U=5\text{В}$  и  $U=25\text{В}$  и токе  $I=1\text{мА}$  (прошедший через ячейку заряд ( $Q$ ) составлял до 3,2 и до 6,2Кл соответственно) показали, что качественно массы брикетов меняются аналогично, но  $\Delta m$  брикетов  $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$  составляла  $\approx 0,001$  г. Это заметно выше, чем при  $U=300\text{В}$ , но значительно ниже, чем при  $U=0\text{В}$ , рис. 1. После опытов брикеты  $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$  приобретали блеск на контактных сторонах, анодный брикет  $\text{MoO}_3$  внешне не изменялся, а катодный приобретал равномерный желтый оттенок.

На основе полученных результатов можно предположить, что процесс спонтанного втягивания  $\text{MoO}_3$  в  $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$  вызван существенно более высокой поверхностной активностью ( $\alpha_{\text{MoO}_3}$

$\approx 6 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/см}^2 \ll \alpha_{\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3} \approx 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/см}^2$ ) и подвижностью  $\text{MoO}_3$ , благодаря чему он втягивается вглубь керамики  $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Важно, что для опытов типа (1) мы впервые наблюдаем подобное поведение зависимости  $\Delta m(U, Q)$ , включая многочисленные аналогичные эксперименты с вольфраматами 2+, 3+ -металлов и  $\text{WO}_3$ .

Модель интерфейсных процессов, объясняющая обнаруженные аномальные закономерности, рис. 1, на сегодня отсутствует.

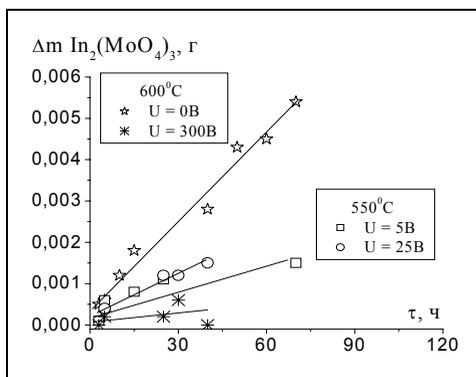


Рис.1. Зависимость  $\Delta m$  брикета  $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$  от времени отжига.

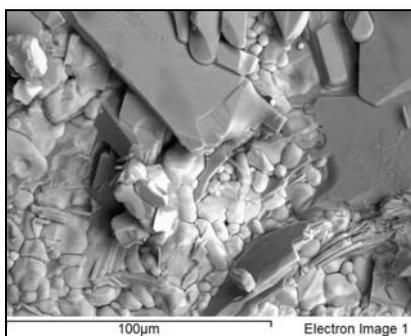


Рис.2. СЭМ изображение поверхности брикета  $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$  после отжига в ячейке (1),  $U = 0\text{В}$ .

Авторы признательны Нейману А.Я. за постановку задачи и помощь в обсуждении результатов.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-03-01209-а.*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЯРНЫХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАГЕНТОВ ИНДУКТИВНЫМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Семихина Л.П., Москвина Е.Н., Кольчевская И.В.

*ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет»,  
625100, Россия, Тюмень, Семакова, 10, enm1281@mail.ru*

На примере деэмульгаторов и ингибиторов коррозии, установлено, что их эффективность существенно зависит от размера частиц, в виде которых они находятся в своих растворах. Максимальная эффективность у этих реагентов наблюдается в случае, когда они находятся в своих растворах в виде частиц с размерами 20-100 нм. Объяснить данный эффект можно только исследованием физико-химических свойств реагентов на уровне межмолекулярных взаимодействий, оценить которые позволяет индуктивный диэлектрический метод (L-метод). Этот метод позволяет регистрировать в диапазоне частот 15кГц – 30МГц максимум тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ ) у товарных форм рассматриваемых реагентов. Появление максимума  $\text{tg}\delta$  обусловлено релаксацией молекул реагентов и характеризует их взаимодействие между собой.

Установлено, что реагентам, находящимся в своих растворах в виде отдельных молекул свойственно малое значение  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ , а, следовательно, и слабое взаимодействие между молекулами. И, наоборот, у реагентов, способных находиться в своих растворах в виде микро- и даже макрочастиц с размерами более 500 нм, наблюдалось очень большое значение  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  (более 2), указывающее на значительное межмолекулярное взаимодействие, способное удерживать молекулы реагента внутри столь крупных частиц.

Т.о. для обеспечения возникновения частиц реагентов в растворах с наиболее оптимальными размерами, необходима четкая оптимизация межмолекулярных взаимодействий в его товарной форме.

## **ДВОЙНОЙ ОРТОФОСФАТ НАТРИЯ – АММОНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЙ ИЗ ВОДНО-АММИАЧНОГО РАСТВОРА**

**Сеник И.Н., Ляховская Н.А., Жилик И.Д., Коваль В.А.**

*Уманский национальный университет садоводства, 20305,  
Украина, г. Умань, ул. Институтская, 1; Senyk\_I@i.ua*

Интерес к фосфатам натрия и аммония вызван их практическим применением в качестве исходных реагентов для получения конденсированных поли- и метафосфатов соответствующих металлов, находящих широкое применение. Двойные фосфаты натрия-аммония используются для получения специального стекла и в качестве флюса для растворения окислов металлов при паянии. Не менее интересны такие соединения для сельскохозяйственной практики. Где ощущается потребность в расширении ассортимента эффективных минеральных удобрений с высокой степенью усвоения, которые используются на разных стадиях онтогенеза в качестве питательных смесей. Поэтому значительный научный интерес составляет получение и исследование фосфатов, содержащих в своём составе одновременно натрий и аммоний.

Исходя из этого, целью нашей работы было исследование условий синтеза и термические свойства двойного ортофосфата натрия – аммония. Получали его при смешивании насыщенного водного раствора  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  с концентрированным раствором аммиака в разных соотношениях. Выделение полученного вещества проводилось методом высаливания органическим растворителем из водно-аммиачного раствора до получения полидисперсного кристаллического осадка белого цвета, нерастворимого в избытке аммиака [1]. Синтезированное соединение состава  $\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  изучено методами химического анализа, ИК-спектроскопии, рентгенофазового и комплексного термического анализа.

По данным ИК- спектроскопии в области  $3500 \text{ см}^{-1}$  -  $3000 \text{ см}^{-1}$  наблюдается интенсивная широкая полоса с двумя выраженными максимумами  $3400 \text{ см}^{-1}$  и  $3250 \text{ см}^{-1}$ , которые отвечают валентным колебаниям групп – NH и – OH. В области

1700  $\text{см}^{-1}$  – 1600  $\text{см}^{-1}$  полосы поглощения, которые отвечают деформационным колебаниям воды и асимметрически-деформационным колебаниям ионов аммония. Выделить из суперпозиции, характерные колебания молекул воды и иона аммония, невозможно.

Одновременно в интервале 1490  $\text{см}^{-1}$  - 1400  $\text{см}^{-1}$  фиксируются полосы поглощения, характерные для иона  $\text{NH}_4^+$ . В области 1250  $\text{см}^{-1}$  наблюдается слабое плечо, которое можно отнести к деформационному колебанию  $\delta(\text{PO}(\text{H}))$ .

В диапазоне 1070  $\text{см}^{-1}$  - 890  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются валентные асимметрические и симметрические колебания  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Согласно данным рентгенофазового анализа  $\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  есть индивидуальным веществом и его рентгенограмма принципиально отличается от известных фосфатов натрия и аммония.

Термические свойства исследовали в динамическом режиме нагрева. Процесс дегидратации происходит ступенчато в несколько стадий. На основании полученных данных составлены схемы термических превращений, установлены стадии удаления  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$ .

[1] Патент Украины № 94876. Спосіб одержання кристалічного гексагідрату натрійдіамонійфосфату. / І. Д. Жилияк, В. А. Копілевич, Коваль В.Я., Сенік І.М., Ляховська Н.О.; № а 201009509 від 29.07.2010. Опубл. 10.06.2011. Бюл. № 11 с. 6.

# ФОТОХИМИЧЕСКИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПАДА 2-АЗИДОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Синягина Д.Ю., Плехович С.Д., Будруев А.В.

*ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет  
имени Н.И. Лобачевского», 603950, Россия, г. Нижний  
Новгород, пр. Гагарина, 23; [darja.sinjagina@rambler.ru](mailto:darja.sinjagina@rambler.ru)*

Внедрение синглетного нитрена образующегося при фотолизе 2-азидобензойной кислоты (АВА) в протонных и апротонных растворителях приводит к образованию гетероциклов при внедрении в кратную связь заместителя, или в бензойное кольцо. В последнем случае в присутствии нуклеофила образуется замещенный 3Н-азепин.

Синтезы азида и продукта внедрения нитрена в С=О группу - 2,1-бензизоксазол-3(1Н)-он (ВК) описанны в [1].

Для исследования были выбраны растворители с различной диэлектрической проницаемостью.

Растворы АВА с концентрацией  $6,5 \times 10^{-3}$  моль/л облучали в течение 15, 30 и 45 минут в кварцевых кюветах ртутно-кварцевой лампой низкого давления БУФ-15. Кинетические кривые распада АВА подчинялись экспоненциальной зависимости. Продукты фотолиза разделяли методом ВЭЖХ на хроматографе Shimadzu LC-20А, методика разделения описана в [1]. Выходы ВК определяли из расчета распавшегося азида.

Вследствие частичной диссоциации в растворах АВА находится как в молекулярной, так и в ионной форме. Механизмы фотолиза этих форм могут существенно отличаться и приводить к образованию различных продуктов, и в том числе продуктов внутримолекулярной циклизации. Зависимость выхода ВК от константы диссоциации АВА в растворе будет означать, что его образование происходит преимущественно из молекулярной, или из ионной формы азида.

Для большинства растворителей константа диссоциации АВА экспериментально не определена и в данной работе рассчитывалась методами квантовой химии.

В литературе [2] описаны экспериментальные данные по расчету рКа *орто*-хлор- (*о*ХБК) и *орто*-бромбензойной кислоты. Так как азидная группа обладает свойствами псевдогалогенидов, то эти результаты можно сопоставить.

Методом DFT (Gaussian 03w) рассчитаны значения рКа АВА в некоторых растворителях. На первом этапе рассчитаны рКа *о*ХБК для ряда базисов. Наилучшему совпадению экспериментальных и расчетных данных соответствует базис 6-31g. (Таблица 1) Затем используя его, вычислены значения рКа растворов АВА (Таблица 2).

Таблица 1. Подбор расчетного базиса (на примере *о*ХБК в ацетонитриле).

Расчетные значения рКа	Базис
27,43	3-21g
<b>17,77</b>	<b>6-31g</b>
20,961	6-31g(d)
11,3925	6-31+d
10,9587	6-311++d
14,5139	6-311(g)
рКа (эсп)=19,00	

Таблица 2. Зависимость выхода ВК от рКа АВА.

Растворитель	Ст.конв АВА, %	рКа			Отн. выход ВК, %
		<i>о</i> -Cl(эсп)	<i>о</i> -Br(эсп)	АВА	
1. Апротонные неполярные					
1,4-Диоксан	92	-	-	-	15
Дизтиловый эфир	85	-	-	-	35
2. Апротонные полярные					
ТГФ	94	-	-	23,58	28
Ацетонитрил	95	19.07	19.50	19,41	22
3. Протонные полярные					
Этанол	95	9.08	9.40	20,04	40
Метанол	93	8.31	8.80	17,62	35

Расчитанные значения рКа азид свидетельствуют о незначительной доли ионной формы в растворах, и следовательно образование ВК определяется только фотолизом азид в молекулярной формой.

[1] Budruev A., Sinjagina D., Kuzmicheva O. In Proceedings of the 15th Int. Electron. Conf. Synth. Org. Chem., 1-30 November 2011; Sciforum Electronic Conferences Series, 2011.

[2] Jesur s Jover, Ramor n Bosque and Joaquim Sales. QSAR Comb. Sci. 2008,27 (5), 563 – 581.

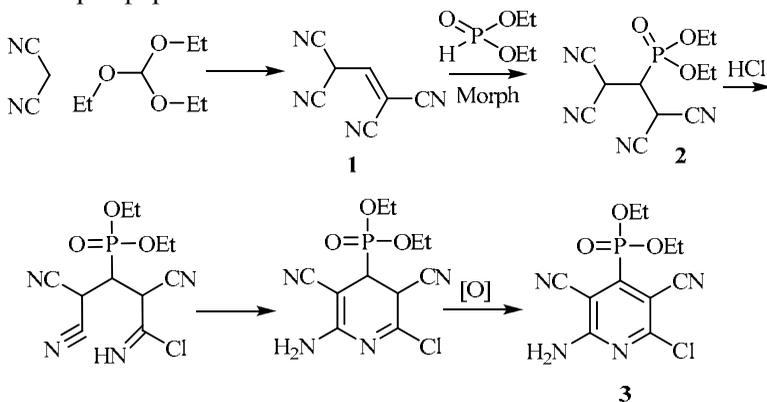
# ФОСФОРИЛИРОВАННЫЙ ТЕТРАЦИАНОПРОПЕН В СИНТЕЗЕ ЦИАНОСОДЕРЖАЩИХ ПИРИДИНОВ

Скворцов Д.М., Васильев А.Н.,  
Лыщиков А.Н., Насакин О.Е.

ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет  
имени И.Н. Ульянова», 428015, Чебоксары, Московский пр., 15;  
[polycyan@mail.ru](mailto:polycyan@mail.ru)

В настоящее время актуальной задачей в химии является синтез новых гетероциклов, проявляющих биологическую активность. Уникальными в этом плане являются высоко реакционноспособные полицианосодержащие соединения, на основе которых возможно получение различных гетероциклов.

Ранее было известно, что использование 1,1,3,3-тетрацианопропена в кислой среде приводит к формированию 2-галогенпиридинов [1]. В продолжение этой темы нами было проведено его модифицирование с целью введения фосфорильной группы в конечный пиридин. Нами было проведено присоединение диэтилфосфитов к 1,1,3,3-тетрацианопропену **1** в основной среде, приводящее к образованию фосфоната **2**. Тетрацианопропен **1** был синтезирован по известной реакции из малонодинитрила и триэтилортоформата.



Обнаружено, что нагревание пропана **2** в среде хлороводорода приводит к выделению мелкокристаллического осадка, что по всей видимости связано с формированием пиридинового цикла в соединении **3**. По всей видимости, реакция протекает через первоначальное присоединение хлороводорода по одной из геминальных цианогрупп с образованием промежуточного хлоримина. Дальнейшая стабилизация реакции возможна путем нуклеофильного присоединения иминогруппы по одной из цианогрупп другой геминальной пары с формированием дигидропиридина, который как оказалось в условиях реакции претерпевает окисление кислородом воздуха до конечного пиридина **3**.

Структуры полученных соединений **2** и **3** предложены, исходя из спектральных данных. Синтезированный пиридин, содержащий о-енаминонитрильный фрагмент, представляет собой ценный синтон, позволяющий получить сложные фосфорилированные гетероциклы, в то же время наличие фосфорсодержащего заместителя вероятно должно увеличить биодоступность синтезированных соединений. Такое уникальное сочетание указанных функциональных групп в полученном соединении определяет необходимость дальнейшего изучения с целью синтеза новых соединений, недоступных другими методами.

[1] Antoine Duindam; Vadim L. Lishinsky; Doetze J. Sikkema One Pot Synthesis of 2,6-Dichloro-3,5-dicyanopyridine from Aliphatic Precursors. // Synthetic Commun., 1993 (23), 2605 - 2609.

# 1-НИТРО- И 1-БРОМ-1-НИТРО-3,3,3-ТРИХЛОРПРОПЕНЫ В РЕАКЦИИ С 2,3-ДИМЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕНОМ

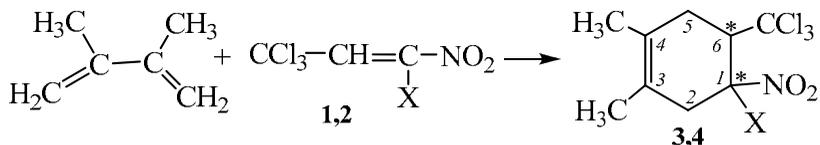
Слободчикова Е.К., Анисимова Н.А., Берестовицкая В.М.

ФГБОУ ВП «Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена», 191186, Россия,  
г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48, [kohrgpu@yandex.ru](mailto:kohrgpu@yandex.ru)

Циклогексеновое кольцо входит в состав многих природных соединений (терпенов, гормонов, алкалоидов, витаминов и др.), а также синтетических лекарственных средств. Поэтому разработка методов синтеза новых функционализированных шестичленных карбоциклов является важной задачей не только с теоретической точки зрения, но и в прикладном аспекте.

Нами исследовано химическое поведение 1-нитро- и 1-бром-1-нитро-3,3,3-трихлорпропенов (**1,2**) в реакциях диенового синтеза с представителем алифатических диенов – 2,3-диметил-1,3-бутадиеном.

Наблюдение за ходом реакции с использованием спектроскопии ЯМР<sup>1</sup>H показало, что реакция начинается уже при комнатной температуре в первые часы взаимодействия и продолжается в течение 30 дней. Увеличение температуры реакции (80°C) путем кипячения реакционной смеси в бензоле позволяет сократить время реакции до 1 часа.



X=H (**1,3**); Br (**2,4**)

В результате получены 1-нитро- и 1-бром-1-нитро-2,3-диметил-6-трихлорметил-3-циклогексены (**3,4**) с количественными выходами (95-98%). Строение синтезированных нитроциклогексенов установлено на основании анализа их ЯМР<sup>1</sup>H и ИК спектров.

## ВЛИЯНИЕ ФОНА НА РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Смирнов А.К., Смирнова Л.Г., Аль Ансари С.В.

*ФГБОУ ВПО «Марийский государственный университет»,  
424000, Россия, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 1; aksmi@yandex.ru*

В настоящей работе была поставлена задача оценки значимости ионной силы ( $I = 0,1-3,0$ ) и природы фонового электролита ( $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KI$ ,  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$ ) при определении констант кислотности на примере биологически актуальных  $\alpha$ -кетоглутаровой и янтарной кислот потенциометрическим методом.

Титрование проводили стандартным раствором гидроксида натрия, содержащим фоновый электролит для устранения изменения ионной силы в процессе титрования за счет разбавления. Измерения ЭДС цепи

$Ag, AgCl|HCl|стекло|H_2L, фон|KCl|AgCl, Ag$

проводили при  $293 (\pm 0,1)$  К на иономере pH-150М с комбинированным стеклянным электродом. Анализ экспериментальных результатов выявил следующее:

- ионная сила оказывает значимое влияние на расчётные значения констант равновесия;
- значения  $pK_i$  проходят через минимум, соответствующий  $I=0,6-0,7$ ;
- применимость метода Шварценбаха для рассматриваемых систем ограничивается растворами с  $I > 1,5$ ;

Ограниченность модели Дебая-Хюккеля, используемая при описании подобных систем, не позволяет объяснить природу и положение экстремумов зависимостей констант ионизации, что требует постановки дополнительных экспериментов и корректировки её модельных представлений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию (Темплан НИР ГОУВПО «МарГУ» на 2010-2012 гг.)*

## ОЗОНОЛИЗ ЦИКЛОМУСАЛЕНОНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Смирнова И.Е.,<sup>1</sup> Биктимирова Л.Ф.,<sup>2</sup>  
О.Б. Казакова,<sup>1\*</sup> Куковинец О.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Федеральное бюджетное научное учреждение Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук, 450054, РФ, Уфа, пр. Октября, 71, e-mail:

[smirnova@anrb.ru](mailto:smirnova@anrb.ru)

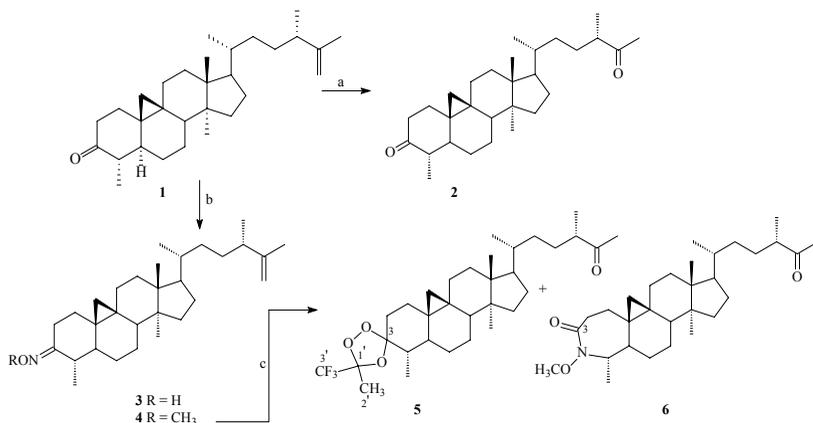
<sup>2</sup> ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет»

Источником циклоартанового нортритерпеноида цикломусаленона (cyclomusalenone) **1** является кожура банана растений видов *Musa sapientum*, *Musa balbisiana* и *Musa errans*. Обнаружено, что цикломусаленон обладает гипогликемическим эффектом на моделях диабета у крыс (в дозе 2.62 мг/кг снижает уровень глюкозы на 45%). Для изучения зависимости структура – свойство представляет интерес проведение трансформаций цикломусаленона, включая окислительные. В настоящей работе осуществлен ряд новых трансформаций цикломусаленона **1**, который выделяли произрастающего во Вьетнаме растения *Musa balbisiana colla*.

Низкотемпературный озonoлиз цикломусаленона **1** затрагивал двойную связь в положении C25(27) с образованием (24*S*)-24-метил-29-нор-циклоарт-3,25-диона **2**. Взаимодействием цикломусаленона **1** с солянокислым гидроксиламином синтезировали кетоксим **3**, полученный согласно данным спектров ЯМР, в виде одного изомера.

В реакции совместного озonoлиза по Грисбауму *O*-метилкетоксима цикломусаленона **4** в качестве карбонильной компоненты использовали метилтрифторметилкетон. В результате получили смесь четырех стереоизомерных 1,2,4-триоксоланов **5** и *N*-метоксилактама **6** с выходами 23 и 58%, соответственно.

Структура всех соединений подтверждена спектрами ЯМР, структура соединения **2** определена методом РСА.



Условия: а.  $O_3$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $-40^\circ C$ ; б.  $NH_2OH \cdot HCl$ , пиридин или  $CH_3ONH_2 \cdot HCl$ , пиридин-метанол (1:1), кипячение, 6 ч; с.  $O_3$ ,  $CH_2Cl_2$ -циклогексан (1:1),  $F_3CCOCH_3$ ,  $0^\circ C$ .

Таким образом, впервые проведены окислительные превращения циклоартанового нортритерпеноида цикломусаленона с использованием озона. Синтезированы новые производные цикломусаленона с ацетатным, 1,2,4-триоксолановым и *N*-метоксилактамным фрагментами.

## ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МАГНИТВОСПРИИМЧИВЫХ СИСТЕМАХ

Смирнова Л.Г., Аль Ансари С.В., Смирнов А.К.

*ФГБОУ ВПО «Марийский государственный университет»,  
424000, Россия, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 1; aksmi@yandex.ru*

Важнейшей особенностью современной химии является использование новых физико-химических и физических методов исследования. Одним из них является магнетохимический метод, основанный на определении магнитной восприимчивости веществ.

Целью настоящей работы явилось использование метода магнитной восприимчивости для количественной

характеристики процессов сорбции на катионообменниках марок КБ-4, КУ-1 и КУ-2-8. Для изучения процессов сорбции Fe(II) в статических условиях использовались растворы FeSO<sub>4</sub> (0,1 - 0,5 моль/л). Навески сорбентов помещались в растворы и выдерживались до установления сорбционного равновесия в течение суток. После достижения равновесного состояния, концентрация ионов Fe(II) в исследуемых растворах определялась перманганатометрически. По полученным данным были рассчитаны величины удельной сорбции (N<sub>с</sub>). Параллельно с химическим методом определения концентрации ионов железа (II) в растворе проводились измерения величины магнитной восприимчивости растворов солей железа (II) и катионитов с сорбированными ионами магнетометром.

Полученные уравнения концентрационной зависимости силы магнитного взаимодействия (магнитной восприимчивости), как растворов, так и исследуемых сорбентов указывают на возможность использования магнитометрического метода для количественной характеристики сорбционных процессов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию (Темплан НИР ГОУВПО "МарГУ" на 2010-2012 гг.)*

## **ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ 1,3-БЕНЗОДИОКСОЛЫ**

**Стукань Е.В., Макаренко С.В., Берестовицкая В.М.**

*ФГБОУ ВПО "Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена",*

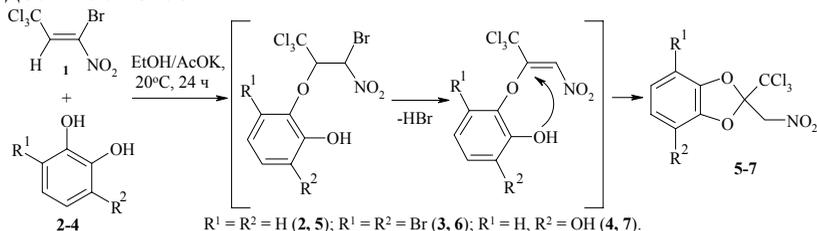
*191186, Россия, Санкт-Петербург, наб.р.Мойки, д. 48.*

*e-mail: kohrgpu@yandex.ru*

Цикл 1,3-бензодиоксола является структурным фрагментом ряда природных (*берберина бисульфат* [1а], *оксолиниевая кислота* [1б]) и синтетических (*сафразин* и *пароксетин* [2]) лекарственных средств.

Нами осуществлен синтез ранее неизвестных 2-(нитрометил)-2-(трихлорметил)-1,3-бензодиоксолов на основе реакции 1-бром-1-нитро-3,3,3-трихлорпропена (**1**) с пирокатехином и его замещенными (**2-4**); конденсация идет успешно при 18-20°C в

этаноле в присутствии ацетата калия, выход продуктов (**5-7**) достигает 82%.



Вероятно, этот одnoreакторный процесс протекает по пути образования продукта нуклеофильного присоединения, его последующего дегидробромирования и дальнейшей гетероциклизации за счет нуклеофильного присоединения свободной гидроксигруппы к нитроэтенному фрагменту.

Строение полученных веществ (**5-7**) установлено методами ИК, ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  (НМРС, НМВС) спектроскопии с привлечением рентгеноструктурного анализа.

[1] Машковский М.Д. Лекарственные средства. Изд.12. Т.1. М.: Медицина. 1998. а) С. 513. б) С. 312.

[2] База данных Американского центра биотехнологий [www.ncbi.nlm.nih.gov](http://www.ncbi.nlm.nih.gov)

## ФОТО-КОНТРОЛИРУЕМЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНОГО ТЕТРА(ВИОЛОГЕН)КАВИТАНДА

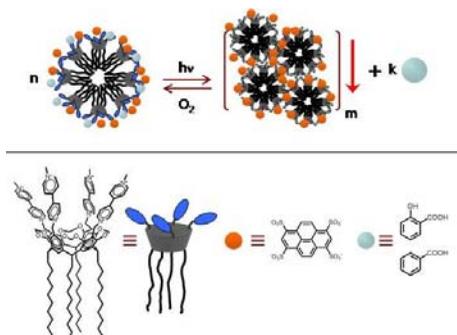
**Султанова Э.Д., Кудряшова Ю.Р., Захарова Л.Я.,  
Зиганшина А.Ю., Коновалов А.И.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
Казанского научного центра Российской академии наук; 420088,  
г. Казань, ул. Арбузова, 8; [elzaskagirl@mail.ru](mailto:elzaskagirl@mail.ru).*

В последние годы большое внимание уделяется созданию супрамолекулярных ансамблей, способных контролируемо связывать молекулы-гостей в связи с потенциальной

возможностью их применения в доставке лекарственных средств.

Нами создана новая динамическая супрамолекулярная система, в которой контроль связывания/высвобождение биологически-активных веществ осуществляется действием света. Динамическая система состоит из амфифильного тетра(виологен)кавитанда (**1**) и фотосенсибилизатора (4-PSA). В водной среде **1** и 4-PSA образуют супрамолекулярные ассоциаты мицелярного строения, способные связывать молекул-гостей виологеновыми фрагментами кавитанда. Действие света приводит к восстановлению виологеновых фрагментов, изменению организации супрамолекулярных ассоциатов и высвобождению молекул-гостей.



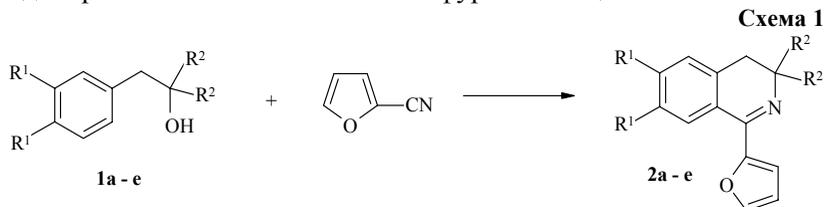
## СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОХИНОЛИНА, ИМЕЮЩИХ В СВОЕЙ СТРУКТУРЕ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

Сурикова О.В., Михайловский А.Г., Вахрин М.И.

ГОУ ВПО Пермская государственная фармацевтическая академия, 614990, г. Пермь, Полевая, 2; [neorghim@pfa.ru](mailto:neorghim@pfa.ru)

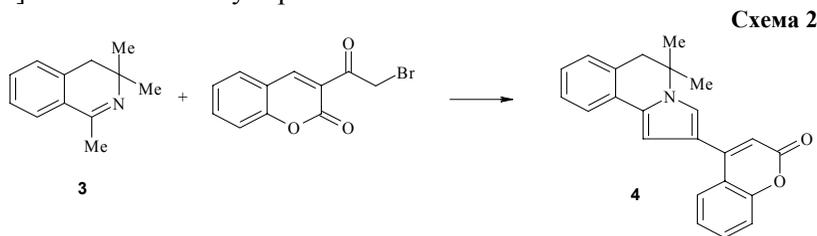
Соединения, содержащие в своей структуре одновременно изохинолин и кислородосодержащие гетероциклы, до настоящего времени малоизвестны, хотя представляют собой новые потенциальные синтоны.

Так, известно, что широкие возможности в получении изохинолинового цикла имеет реакция Риттера [1]. При использовании в качестве нитрильной составляющей 2-цианофурана, нами были получены соединения, содержащие одновременно изохинолиновый и фурановый циклы.



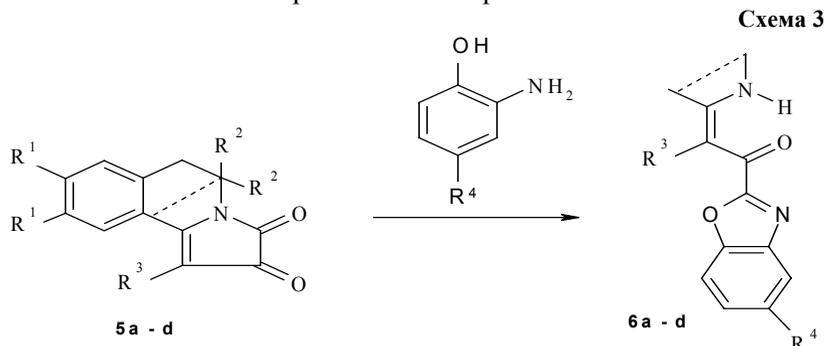
**1, 2a:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>; **1, 2b:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>; **1, 2c:** R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>O, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>; **1, 2d:** R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>O, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; **1, 2e:** R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>O, R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>;

Классическим методом построения системы пирроло[2,1-*a*]изохинолина является реакция Чичибабина, которая заключается во взаимодействии 1-метилизохинолина с β-галогенкетонами [2]. В качестве β-галогенкетонa здесь заслуживают внимания 3-бромацетил-кумарины, т.к. в этом случае предполагается образование системы, состоящей из двух самостоятельных гетероциклических фрагментов – пирроло[2,1-*a*]изохинолина и кумарина.



Продолжая исследования в области реакций 2,3-диоксопирроло[2,1-*a*]изохинолинов с бинуклеофилами, мы обнаружили, что данные соединения при кипячении с *o*-аминофенолом в среде 2-пропанола раскрывают диоксопирролиновый цикл с образованием енаминокетонa, содержащих остаток бензоксазола. Реакции с *o*-аминофенолами протекают в отсутствие кислот. Возможно, что здесь каталитическое действие проявляет достаточно кислый

фенольный гидроксил. Следует также учитывать образование ароматической системы бензоксазола, что энергетически выгодно. Предложенный метод открывает новые возможности в области их синтеза и практического применения.



**5, 6a:**  $R^1 = H, R^2 = CH_3, R^3 = H, R^4 = H$ ; **5, 6b:**  $R^1 = CH_3O, R^2 = CH_3, R^3 = H, R^4 = H$ ; **5, 6c:**  $R^1 = H, R^2 = CH_3, R^3 = H, R^4 = CH_3$ ; **5, 6d:**  $R^1 = H, R^2 - R^2 = (CH_2)_4, R^4 = CH_3$ ;

[1] Krimen, L.I. The Ritter reaction / L.I. Krimen, D.J. Kota // Organic reaction. – New York: J. Wiley, 1969. – Vol.17. – P.213 – 325.

[2] Вацуру, К.В., Именные реакции в органической химии / К.В. Вацуру, Г.Л. Мищенко – М.: Химия, 1976. – 528с.

## СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОГРУППЫ 3,5-ДИНИТРО-2-ОКСИПИРИДИНА

**Сурова И.И., Атрощенко Ю.М.**

*ФГБОУ ВПО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н.Толстого», 300026, Россия, г. Тула, пр. Ленина, 125; [irine.surova@gmail.com](mailto:irine.surova@gmail.com)*

Аминонитропиридины, используемые в качестве прекурсоров лекарственных средств и гербицидов, обычно получают нитрованием аминопиридинов [1] или аммонолизом галогеннитропиридинов [2]. Менее изученным остается вопрос о селективном восстановлении одной из нитрогрупп в динитропиридинах.

Нами было осуществлено восстановление одной из нитрогрупп в 3,5-динитро-2-оксипиридине сульфидом натрия. Реакцию проводили при 100°C в 25%-ном водном растворе хлорида аммония. По данным ТСХ процесс завершился в течение 30 мин.

Осадок гидрохлорида 3-амино-5-нитро-2-оксипиридина отделяли, растворяли в воде, нейтрализовали гидроксидом натрия и экстрагировали этилацетатом. После отгонки растворителя вещество перекристаллизовывали из пропанола-2. Выход продукта составил 68%. Строение 3-амино-5-нитро-2-оксипиридина было доказано данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Полученное соединение может быть использовано для синтеза пиридоаннелированных оксазолов, оксазинов, оксазепинов и др. Кроме того, оставшаяся нитрогруппа после легко подвергается дальнейшей модификации восстановления в аминогруппу.

[1] Mizzoni R. H., Abramovitch R. A. // Chemistry of Heterocyclic Compounds: Pyridine and Its Derivatives: Supplement, P. III, 2008, Vol. 14, Chapter VIII, P. 45.

[2] De Bie D.A., Geurtsen B., Van der Plas H. C. // J. Org. Chem., 1985, Vol. 50 (4), P. 484–487.

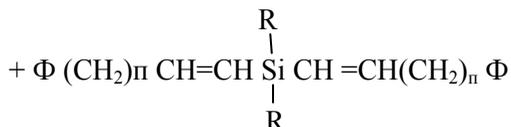
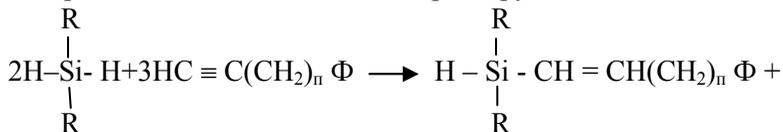
## **ЦИАН- И ЭПОКСИСОДЕРЖАЩИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ МОНОМЕРЫ**

**Тарвердев Ш.А., Байрамов Г.К., Мамедова Р.И.,  
Насирова И.М., Ширинов П.М.**

*Сумгайтский государственный университет, AZ5000,  
Азербайджан, г. Сумгайт, 43-й кварт., [penahsirinov@mail.ru](mailto:penahsirinov@mail.ru)*

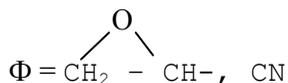
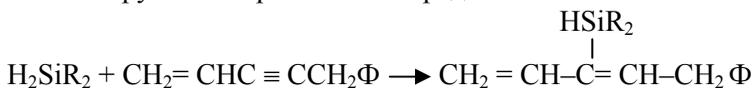
Исследована реакция присоединения дигидридов кремния типа  $R_2SiH_2$  (где R – органические радикалы) к циан – и эпоксисодержащим соединениям пропаргильного ряда в присутствии платинохлористоводородной кислоты [1]. Установлено, что указанная реакция приводит к образованию

продуктов моно – и диприсоединения, процентное отношение которых зависит от соотношения реагирующих компонентов.



Установлено, что кремнийдигидриды, независимо от заместителей у атома кремния, присоединяются к указанным соединениям по правилу Фармера.

Разработан способ получения легкополимеризующихся кремнийсодержащих диеновых углеводородов с циан – или эпокси- группой в органическом радикале.



Изучение химических свойств полученных аддуктов показало, что связь Си-Щ весьма реакционноспособна. Атом водорода легко замещается на НО, ОЪОЪЩ<sub>3</sub> и т.д. группировки с сохранением циан – группы и окисного цикла.

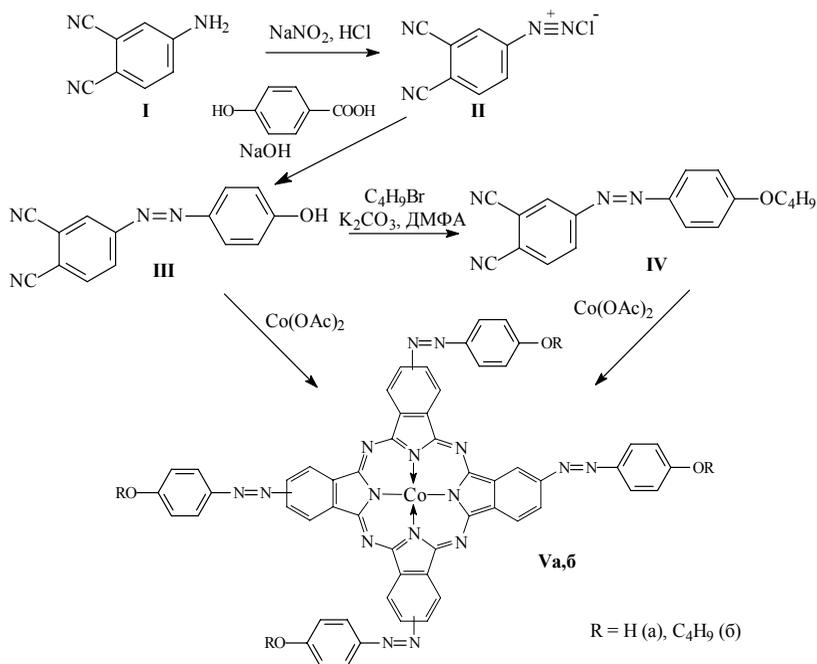
[1]. Мустафаев М.М., Сарыев Г.А., Тарвердиев Ш.А. Научные известия СГУ, т. 5, № 1, 56-58.

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА R-ФЕНИЛАЗОФТАЛОНИТРИЛОВ И ФТАЛОЦИАНИНОВ КОБАЛЬТА НА ИХ ОСНОВЕ

Тихомирова Т.В., Грачева К.А., Шапошников Г.П.

НИИ МГЦ Ивановского государственного химико-технологического университета, 153000, Россия, г. Иваново, пр.Ф.Энгельса, 7; [ttoc@isuct.ru](mailto:ttoc@isuct.ru)

В настоящем сообщении представлены данные по синтезу и свойствам R-фенилазофталонитрилов (IIIa,б) и фталоцианинов кобальта (Va,б) на их основе в соответствии с представленной схемой:



Идентификация полученных соединений проведена с привлечением комплекса физико-химических методов.

Показано влияние заместителей на физико-химические и электроно-оптические свойства синтезированных фталоцианинов.

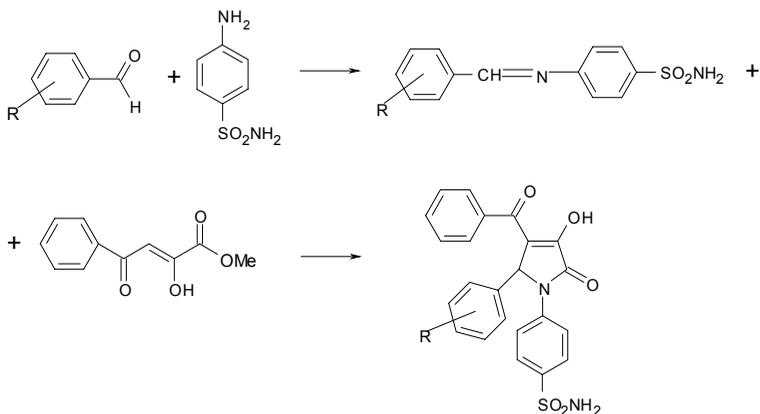
# СИНТЕЗ 1-(4-АМИНОСУЛЬФОНИЛФЕНИЛ)-5-АРИЛ-4-БЕНЗОИЛ-3-ГИДРОКСИ-3-ПИРРОЛИН-2-ОНОВ

Ткаченко К.А., Бобровская О.В., Вахрин М.И., Гейн В.Л.

ГБОУ ВПО «Пермская государственная фармацевтическая академия», Россия, 614990, г. Пермь, ул.Полевая д.2;  
[kil2105@mail.ru](mailto:kil2105@mail.ru)

С целью расширения ряда 5-арил-4-бензоил-3-гидрокси-3-пирролин-2-онов и поиска биологически активных веществ, представляло интерес получить тетрагидропиррол-2,3-дионы, содержащие в положении 1 аминосульфониленильный радикал. Для этого, полученные реакцией 4-аминобензолсульфамида с ароматическими альдегидами, основания Шиффа вводили во взаимодействие с метиловым эфиром бензоилпировиноградной кислоты.

Проведенные исследования показали, что при кипячении эквимольных количеств соответствующих оснований Шиффа с метиловым эфиром бензоилпировиноградной кислоты в ледяной уксусной кислоте в течение 30 минут образуются 1-(4-аминосульфонилфенил)-5-арил-4-бензоил-3-гидрокси-3-пирролин-2-оны. (1 а-з)



1 а-з: R=4-CH<sub>3</sub>(а), 2-Cl (б), 4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (в), 4-CH<sub>3</sub>O (г), H(д), 3-NO<sub>2</sub>(е), 2-NO<sub>2</sub>(ж), 4-Cl(з).

Полученные соединения (1а-з) представляют собой кристаллические вещества желтого и кремового цвета, плохо растворимые в 95% этиловом спирте и хорошо растворимые в горячей ледяной уксусной кислоте.

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  полученных соединений (1а-з) наблюдается группа сигналов ароматических протонов в виде мультиплета в области 6,5-7,65 м.д., синглет метинового протона в положении 5 гетероцикла, 6,34-6,53 м.д., синглет ОН-протона в области 9,3-10,8 м.д., сигнал  $\text{NH}_2$ -протонов в области ароматических протонов.

Введение фармакофорного фрагмента сульфамидной группы в структуру тетрагидропиррол-2,3-дионов предполагает наличие противомикробной, жаропонижающей и гипогликемической активности. Поэтому поиск потенциально биологически активных соединений в ряду 1-(4-аминосульфанилфенил)-5-арил-4-бензоил-3-гидрокси-3-пирролин-2-онов является перспективным.

## **АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ТИТАНАТА БАРИЯ**

**Торопов Л.И.**

*ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный  
исследовательский университет», 614990, Россия,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15; E-mail: [toropov@psu.ru](mailto:toropov@psu.ru)*

Контроль качества титаната (метатитаната) бария ( $\text{BaTiO}_3$ ) необходим в связи с его широким использованием в различных технических устройствах и электронике. Одним из параметров, характеризующих качество  $\text{BaTiO}_3$  является соотношение оксидов  $\text{BaO/TiO}_2$ , характеризующее стехиометрию полученного продукта, которая должна быть точно соблюдена. Как правило, отношение  $\text{BaO/TiO}_2 = 1,00 \pm 0,01$  в зависимости от назначения материала [1].

В сообщении рассматривается новый способ определения соотношения Ва:Ті в титанате бария атомно-эмиссионным методом. Установлено, что между отношением почернений ( $\Delta S$ ) аналитических линий Ва и Ті и соотношением элементов в эталонах ВаТіО<sub>3</sub> прослеживается прямолинейная зависимость, причем ход этой зависимости напрямую зависит от длины волны аналитических линий Ва и Ті. Однако, тангенс угла наклона этих прямых недостаточен для аналитических исследований. Для получения достаточно выраженной зависимости проведена оптимизация условий спектрографирования (подбор спектрографических параметров, изменение спектрографической основы, введение спектрографических добавок). Найдено оптимальное соотношение ВаТіО<sub>3</sub> : С (графитовый порошок) = 1:10. В качестве спектрографического буфера наиболее эффективна 10%-я добавка фторида кальция. На основании проведенных исследований разработана методика определения соотношения Ва:Ті в титанате бария.

[1] Ротенберг Б.А. Керамические конденсаторные диэлектрики. Спб: Гириконд. 2000. с. 177 – 183.

## **ПОЛУЧЕНИЕ ГОХА ИЗ ГИДРОКСИДНОГО ОСАДКА**

**Тужилин А.С., Лайнер Ю.А., Сурова Л.М.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук (ИМЕТ РАН), 119991, Россия,  
г. Москва, Ленинский пр., 49; [dkdm@mail.ru](mailto:dkdm@mail.ru)*

В ИМЕТ РАН разработана технология получения коагулянта – гидроксохлорида алюминия (ГОХА) определенной основности из алюминийсодержащего отхода - гидроксидного осадка, образующегося на заводах радиодеталей. Процесс получения ГОХА различных модификаций складывается из двух стадий: 1) взаимодействие гидроксидного осадка с соляной кислотой; 2) нейтрализация полученного кислого раствора различными щелочными реагентами (металлический алюминий, оксид

кальция, кальцинированная сода). Использование металлического алюминия позволяет получать ГОХА определенной основности (низкоосновный, среднеосновный, высокоосновный). С помощью кальцинированной соды можно получить как низкоосновный продукт, так и смесь низкоосновного и среднеосновного. Нейтрализация кислого раствора ГОХА оксидом кальция позволяет получать широкую гамму различных форм ГОХА, что связано с высокой растворимостью образующегося в процессе нейтрализации хлорида кальция в растворах ГОХА. Положительные результаты по таким коагуляционным свойствам, как остаточное содержание алюминия в очищаемой воде окисляемость, цветность, мутность и др. свидетельствуют о возможности существенного повышения эффективности коагуляции различных природных вод за счет применения коагулянтов, полученных из алюминийсодержащих отходов.

Проведенные сравнительные технико-экономические расчеты по получению ГОХА из технического гидроксида алюминия и гидроксидного осадка показали, что использование отхода радиодеталей вместо технического гидроксида алюминия экономически эффективно.

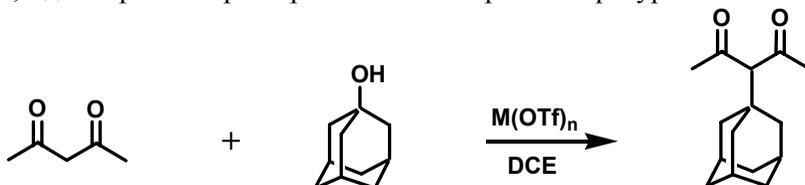
## **АДАМАНТИЛИРОВАНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНА**

**Турмасова А.А., Коншин В.В.**

*ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»,  
Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149;  
organotin@mail.ru*

Известно, что  $\beta$ -дикетоны, содержащие объемные третичные заместители, являются относительно труднодоступными соединениями. Например, 3-(1-адамантил)-2,4-пентандион был получен ранее алкилированием ацетилацетоната кобальта 1-бромадамтаном или реакцией 1-адамтананола или его нитрата с ацетилацетоном в среде нитрометана при катализе концентрированной серной или хлорной кислотой с выходами 81 % и 37 % соответственно [1,2].

Нами был разработан простой и эффективный способ получения 3-(1-адамантил)-2,4-пентандиона, заключающийся во взаимодействии 1-адамтанолола с ацетилацетоном в присутствии трифлатов металлов. Реакция протекает в среде 1,2-дихлорэтана при перемешивании при температуре кипения.



Для выбора оптимального катализатора была проведена серия экспериментов, результаты которой представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Влияние кислоты Льюиса на выход адамантилацетилацетона.**

№	Кислота Льюиса	Время*, ч	Выход**, %
1	Ga(OTf) <sub>3</sub>	1	80
2	Sc(OTf) <sub>3</sub>	4	85
3	In(OTf) <sub>3</sub>	2,5	83
4	Cu(OTf) <sub>2</sub>	4,5	84

\*время, необходимое для полной конверсии исходных веществ по данным гх/мс \*\*препаративный выход после возгонки продукта реакции

Как видно из таблицы, наиболее быстро реакция протекает в присутствии трифлата галлия (III), однако, в этом случае в качестве побочного продукта образуется до 5 % адамантана, поэтому для препаративной работы наиболее целесообразно использовать трифлат индия (III). Целевой продукт может быть легко выделен из реакционной массы после удаления растворителя возгонкой в вакууме.

Использование для алкилирования ацетилацетона 1-бромадамантана в аналогичных условиях гораздо менее эффективно, так выход 3-(1-адамантил)-2,4-пентандиона при нагревании исходных веществ в присутствии трифлата индия (III) в течение 6 часов составил всего 10 %.

[1] Климошкин Ю.Н., Тили Т.С., Моисеев И.К. *ЖОХ*, 1988, (8), 1780-1781.

[2] Gonzalez A., Gueell F., Marquet J., Moreno-Manas M. *Tetrahedron Lett.* 198..5, 31, 3735-3738.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СЕЛЕНИДОВ МЕДИ, ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

Федорова Е.А., Туленин С.С., Маскаева Л.Н.

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина», 620002, Россия,  
Екатеринбург, ул. Мира, 19; [ka\\_fed-ra@mail.ru](mailto:ka_fed-ra@mail.ru)*

Для расчета граничных условий области образования системы  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{In}_2\text{Se}_3$  был проведен анализ ионных равновесий в многокомпонентной системе: хлорид меди, хлорид галлия, хлорид индия и селеносульфат натрия [3].

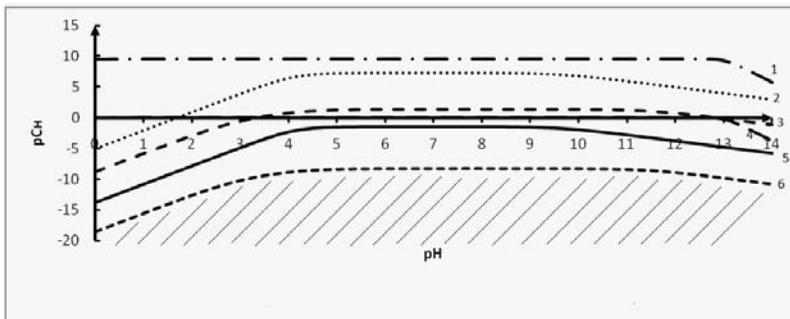
В основу анализа условий осаждения из растворов, содержащих селеносульфат натрия, легло положение об обратимом характере гидролитического разложения халькогенизатора [1].

В качестве критерия образования твердой фазы селенида металла с учетом создания необходимого пересыщения  $\Delta_{\text{кр}}$ , обеспечивающего образование зародышей критического размера, использовали соотношение:

$$\text{ПР}_{\text{Me}_2\text{Se}_n} \cdot \Delta_{\text{кр}} = \left[ \text{Me}^{n+} \right]_{\text{H}}^2 \left[ \text{Se}^{2+} \right]_{\text{H}}^n = \text{ПИ}_{\text{Me}_2\text{Se}_n},$$

где ПР – произведение растворимости соответствующего селенида металла; ПИ – ионное произведение, т.е. произведение концентраций свободных ионов металла  $[\text{Me}^{2+}]$  и селенид-ионов  $[\text{Se}^{2-}]$  [2].

На рис.1 представлены графические зависимости  $\text{pC}_{\text{H}} = f(\text{pH})$ , характеризующие граничные условия образования при температуре 298 К  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (кривая 1),  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (кривая 6) и  $\text{In}_2\text{Se}_3$  (кривая 5) при осаждении селеносульфатом натрия, а также показана возможность образования гидроксидов металлов  $\text{In}(\text{OH})_3$  (кривая 2),  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  (кривая 3) и  $\text{CuOH}$  (кривая 4).



**Рис.1 Граничные условия образования селенидов  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (1),  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (6),  $\text{In}_2\text{Se}_3$  (5) и гидроксидов  $\text{In}(\text{OH})_3$  (2);  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  (3);  $\text{CuOH}$  (4).**

Из рис.1 можно сделать вывод о том, что процесс формирования селенидов индия и галлия будет протекать по гидроокисной схеме, учитывая высокую вероятность образования их гидроксидов в широких интервалах рН: 2–14 ( $\text{In}(\text{OH})_3$ ) и рН = 4–14 ( $\text{Ga}(\text{OH})_3$ ).

Для совместного образования твердой фазы селенидов меди, индия и галлия в исследуемой системе необходимы высокие концентрации их солей (заштрихованная область на рисунке). Особенности формирования селенидов индия и галлия затрудняют возможность их совместного осаждения с целью формирования твердого раствора и требуют тщательного подбора условий образования  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  и  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , в первую очередь по величине рН.

- [1] Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 218с.
- [2] Марков В.Ф. Расчет условий образования твердой фазы халькогенидов металлов при гидрохимическом осаждении / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Методические указания к лабораторной работе № 1 по курсу «Технология производства тонкопленочных твердотельных сенсоров». Изд-во ВПО УГТУ-УПИ. – 2004. – 31 с.
- [3] Марков В.Ф., Туленин С.С. и др. Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов. Часть 8. Термодинамический анализ условий образования и химическое осаждение твердых растворов замещения в системе  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$  / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 26. №12. С. 29-36.

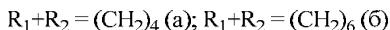
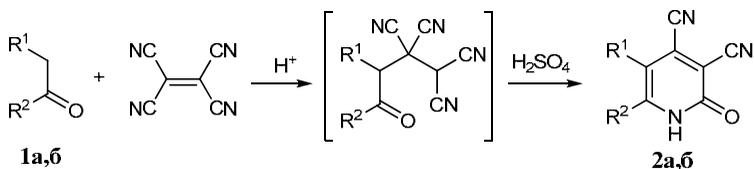
# РАЦИОНАЛЬНЫЙ И ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 2-ОКСО-1,2-ДИГИДРОПИРИДИН-3,4- ДИКАРБОНИТРИЛОВ

Федосеев С.В., Ершов О.В., Липин К.В.

ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет  
имени И.Н. Ульянова», 428015, Россия,  
г. Чебоксары, Московский пр., 15; [4ehov11@mail.ru](mailto:4ehov11@mail.ru)

Известно, что при взаимодействии тетрацианоэтилена с кетонами в кислой среде образуются 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилы [1]. В то же время концентрированная серная кислота реагирует с последними с образованием 2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,4-дикарбонитрилов [2].

Для сокращения количества синтетических операций и времени проведения реакции нами была разработана трехкомпонентная реакция тетрацианоэтилен – кетон – серная кислота, то есть удалось синтезировать алкилзамещенные 2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,4-дикарбонитрилы без промежуточного выделения тетрацианоалканонов.



Структуры соединений **2a,b** подтверждены данными ИК, ЯМР <sup>1</sup>N спектроскопии и масс-спектрометрии.

Таким образом, нами разработан трехкомпонентный синтез 2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,4-дикарбонитрилов **2a,b**. Выходы полученных соединений составляют 62-68 %.

[1] Николаев Е.Г., Насакин О.Е., Терентьев П.Б., Хаскин Б.А., Петров В.Г. *ЖОрХ*, 1984, 20 (1), 205-206.

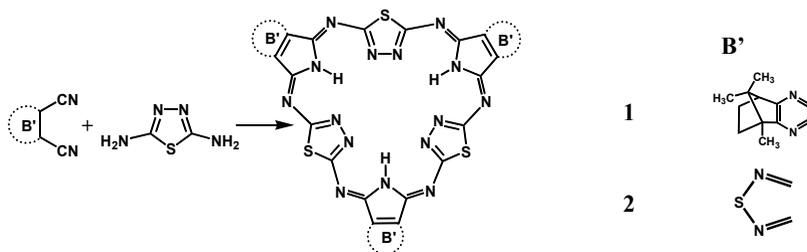
[2] Беликов М.Ю., Ершов О.В., Еремкин А.В., Каюков Я.С., Насакин О.Е. *ЖОХ*, 2010, 80 (10), 1757-1758.

# СИНТЕЗ НОВЫХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АВАВАВ-ТИПА

Филатов М.С., Никишина А.В.

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный  
химико-технологический университет»,  
НИИ Макрогетероциклов, 153000, Россия, Иваново,  
пр. Ф.Энгельса, д.7; [islyaikin@isuct.ru](mailto:islyaikin@isuct.ru)

Недавно открытые макрогетероциклические соединения (Мс) АВАВАВ-типа представляют большой научный и практический интерес. Взаимодействием 1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано[2',3'-b]-2,3-дицианопиразина или 3,4-дициано-1,2,5-тиадиазола с алкоголями щелочных металлов и 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазолом в протонодонорном растворителе получены новые представители гетероаннелированных тиадиазолсодержащих макроциклов АВАВАВ-типа **1** и **2** соответственно.



Благодаря хорошей растворимости в органических растворителях соединение **1** удалось очистить методом колоночной хроматографии. Очистку соединения **2** проводили многократной промывкой осадка, полученного после удаления растворителя из реакционной массы. Соединения **1** и **2** охарактеризованы с помощью методов масс-спектрометрии, электронной, ЯМР-, ИК-спектроскопии и элементного анализа.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-00364-а.*

# ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО И АНИОННОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

Филинкова Я.В., Анимица И.Е.

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», 620002, Россия,  
г. Екатеринбург, пр. Мира, д.19; [filinkova\\_usu@mail.ru](mailto:filinkova_usu@mail.ru)*

В наши дни активное развитие водородной энергетики способствует проведению исследований по поиску высокопроводящих протонных электролитов. К таким соединениям относятся перовскитоподобные сложные оксиды, кислородная подрешетка которых характеризуется высокой степенью структурной разупорядоченности. Наличие вакансий кислорода обуславливает возможность диссоциативного поглощения воды из газовой фазы и появления преимущественно протонного вклада проводимости.

Среди соединений данного класса одним из наиболее перспективных составов является сложный оксид  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}[\text{V}_\text{O}]_1$ , который в атмосфере с высоким содержанием паров воды при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$  интеркалирует воду и становится преимущественно протонным проводником [1-3]. Кроме того, активно исследуются различные способы модифицирования структуры  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  с целью получения фаз, обладающих улучшенными свойствами по сравнению с исходной матрицей.

Так в настоящей работе на основе сложного оксида  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}[\text{V}_\text{O}]_1$  получены твердые растворы двух типов:

- (1)  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}[\text{V}_\text{O}]_1$  при  $0 \leq x \leq 0.3$ ;
- (2)  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x[\text{V}_\text{O}]_{1-0.5x}$  при  $0 \leq x \leq 0.4$ .

Твердые растворы первого типа образованы путем частичного изовалентного замещения ионов  $\text{P}^{+5}$  на  $\text{Nb}^{+5}$ . Введение иона меньшего радиуса может приводить к изменению энергии химической связи «металл-кислород» и влиять на кислород-ионную и протонную проводимость. Кроме того, видно, что такой тип замещения не изменяет

концентрацию вакансий кислорода, а значит, сохраняет возможность внедрения воды в структуру.

Второй тип твердых растворов получен путем введения в анионную подрешетку иона с меньшей степенью окисления. Такой подход возможен за счет близости ионных радиусов кислорода и фтора ( $r(\text{O}^{2-})=1.33\text{\AA}$ ,  $r(\text{F}^-)=1.32\text{\AA}$ ) и может приводить к изменению энергии связи «анион-водород», что, в свою очередь, скажется на подвижности протонов, а значит и на величине протонной проводимости.

Исследуемые твердые растворы были получены твердофазным методом при ступенчатом повышении температур (800-1350°C). Данные рентгенофазового анализа показали, что все образцы являются однофазными, изоструктурны  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  и характеризуются кубической структурой двойного перовскита.

Методами термогравиметрии и масс-спектропии установлено, что все составы сохраняют возможность поглощения воды из газовой фазы. Определена концентрационная зависимость пределов гидратации.

Проведено исследование температурных зависимостей общей электропроводности в атмосфере с низким содержанием паров воды ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-5}$  атм) и атмосфере высокой влажности ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.02$  атм). Установлено, что как фосфор-, так и фтор-замещенные образцы характеризуются более высокими значениями проводимости и в сухой, и во влажной атмосферах.

Проведено обсуждение влияния различных типов допирования на транспортные свойства  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ .

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №10-03-01149а и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.*

[1] Animitsa I., Neiman A., Kochetova N., Melekh B., Sharafutdinov A. Solid State Ionics, 2003, 162-163, 63-71.

[2] Кочетова Н.А., Анимитца И.Е., Нейман А.Я. Журн. физ. химии, 2009, 83 (2), 203–208.

[3] Ashok A., Kochetova N., Norby T., Olsen A. Solid State Ionics, 2008, 179, 1858–1866.

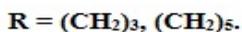
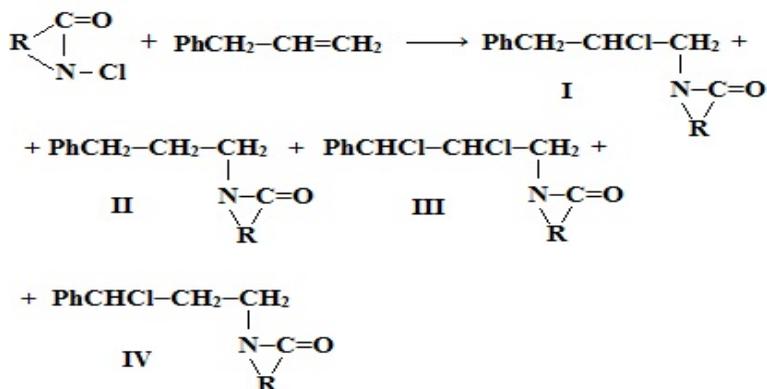
## СИНТЕЗ N-(ХЛОР)ФЕНИЛАЛКИЛЛАКТАМОВ

Хардина И.А., Алейникова Т.П.

*ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», 400005, Россия, г. Волгоград, просп. им В.И.Ленина, 28; aleynikova\_tp@vstu.ru*

В данной работе изучено взаимодействие N-хлорлактамов (ХЛ) с аллилбензолом. Известно, что при обработке олефинов N-галогенамидами протекает аллильное или винильное галогенирование [1]. В литературе отсутствуют данные о реакциях N-галогензамещенных циклических амидов с неопределенными соединениями. Ранее нами было показано, что ХЛ взаимодействуют с 2-метилбутеном-2 в присутствии кислот Льюиса ( $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ) с образованием продуктов присоединения по двойным связям исходного олефина и промежуточно образующихся изомерных аллилхлоридов [2]. При использовании в этих условиях терминальных олефинов не происходит присоединения ХЛ. Нами показано, что ХЛ присоединяются к аллилбензолу в присутствии инициаторов – пероксиацеталей – при 100-125<sup>0</sup>С в среде хлорбензола [3]. Пероксиацетали - 1-алкоксизамещенные диалкилпероксиды – синтезированы реакциями 1-хлоралкилпероксидов с многоатомными спиртами [4].

В качестве побочных продуктов образуются лактамы (V) и олигомеры аллилбензола (VI). Присоединение ХЛ к аллилбензолу протекает по радикальному механизму. N-(Хлор)фенилалкиллактамы (I,III) являются продуктами 1,2-присоединения ХЛ по двойной связи аллилбензола и промежуточно образующегося 1-хлораллилбензола против правила Марковникова, а N-фенилалкиллактамы (II,IV) – 1,Н – продуктами присоединения. Полученные продукты были разделены методом колоночной хроматографии на силикагеле. Строение соединений (I-V) подтверждено данными масс-спектрометрии, ИК, ПМР спектроскопии и элементным анализом. Реакции присоединения могут быть представлены схемой:



N-Хлорлактамы синтезированы действием хлора на лактамы в водной среде. Выходы продуктов (I-VI) приведены в таблице.

**Таблица. Выходы продуктов реакций присоединения**

N-Cl-лактам	Выход, %					
	I	II	III	IV	V	VI
N-Cl-ε-капролактam	14	12	38	11	19	6
N-Cl-γ-бутиролактam	26	14	27	13	15	5

На основании полученных данных предложен радикально-цепной механизм присоединения N-хлорлактамов к олефинам.

[1] Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М.: Мир, 1970, т.1, 1971, т.5.

[2] Хардина И.А., Тужиков О.И., Харченко Н.И. – М., 1997.- 8 с.- Деп. в ВИНТИ 29.12.97, № 3812-В97.

[3] Хардина И.А., Мамутова Н.Н., Алейникова Т.П. и др. Изв. ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: межвуз. сб. науч. ст., 2006, 3 (1), 69-74.

[4] Хардина И.А., Алейникова Т.П. Изв. ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: межвуз. сб. науч. ст., 2011, 8 (2), 77-80.

## БИОСТИМУЛЯТОР СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР

**Цыпленкова А.Ю., Ершов М.А., Кольцова О.В.,  
Пыльчикова Ю.Ю., Емашова С.С., Скворцов В.Г.**

*ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный педагогический  
университет имени И.Я. Яковлева», 42800, Россия, г.  
Чебоксары, ул. К. Маркса, 38; [anna.leontyeva@mail.ru](mailto:anna.leontyeva@mail.ru)*

Настоящее исследование направлено на создание нового средства, проявляющего свойства стимулятора роста семян зерновых культур – яровой пшеницы сорта «Московская-35», ячменя сорта «Эльф», овса сорта «Адамо».

В качестве стимулятора роста указанных сельхозкультур использовали дигидрат [[тетрааквамедь (II)]-μ-сульфато- $k^2O:O'$ -[бис(малонамид- $k^2O,O'$ )меди (II)]-μ-сульфато- $k^2O:O'$ ][ $Cu_2(SO_4)_2(C_3H_6N_2O_2)_2(H_2O)_4 \cdot 2H_2O$  (БМДАС).

Для получения комплексного соединения БМДАС водный раствор сульфата меди (II) и диамида малоновой кислоты, взятых в мольном соотношении 1:1, подвергли изотермическому испарению в течение 5-6 суток при температуре 18-22 °С. Выход продукта составляет 64 %.

Строение БМДАС подтверждено рентгеноструктурным анализом. Параметры элементарной ячейки:  $a = 6,7953(10) \text{ \AA}$ ;  $b = 7,1236(11) \text{ \AA}$ ;  $c = 12,2249(19) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 78,692(3)^\circ$ ;  $\beta = 77,817(3)^\circ$ ;  $\gamma = 64,214(2)^\circ$ ;  $V = 517,18(14) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 2$ ,  $d_{\text{выч.}} = 2,028 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$ ; пространственная группа  $P \bar{1}$  (триклинная сингония) [2].

Семена пшеницы сорта «Московская-35», ячменя сорта «Эльф» и овса сорта «Адамо» замачивали в дистиллированной воде (контроль) и в растворе 0,001% дигидраттетрааквабисмалондиамидсульфата меди (II) в течение 2 ч из расчёта 1 л раствора на 1 кг семян. Семена высушивали до посевной кондиции, а затем высевали.

На выщелоченных черноземных почвах с содержанием гумуса – 6,8; подвижного фосфора – 127,7 мг/кг; обменного

калия – 143,3 мг/кг выращивались яровая пшеница сорта «Московская–35», ячмень сорта «Эльф», овес сорта «Адамо». Общая площадь опытного участка составляла 10 га. Стимуляцию растений осуществляли путем замачивания семян 0,001%-ным водным раствором БМДАС [1].

Содержание хлорофилла в листьях определяли на фотоэлектродетекторе КФК-2 по общепринятой методике.

Установлено, что при обработке семян раствором БМДАС энергия прорастания увеличивается в среднем на 21,3 % (пшеница сорта «Московская-35»), 11,7 % (ячмень сорта «Эльф»), 14,3 % (овес сорта «Адамо»), всхожесть – на 16,9 % (пшеница сорта «Московская-35»), 20,1 % (ячмень сорта «Эльф»), 23,1 % (овес сорта «Адамо»).

Синтезировано новое комплексное соединение – дигидраттетрааквабисмалондиамидсульфат меди (II). Выяснено, что данный комплекс обладает ростстимулирующим действием: ускоряет начало созревания сельскохозяйственных культур, повышает их продуктивность и урожайность. Кроме того, БМДАС обладает целым рядом преимуществ перед традиционными химическими средствами защиты растений, среди которых могут быть упомянуты, прежде всего, экологичность, низкая токсичность, дешевизна, универсальность и широкий спектр действия, в том числе и антимикробное действие.

[1] Пат. №2436306 (РФ). Средство для предпосевной обработки семян сельскохозяйственных культур / Скворцов В.Г., Ершов М.А., Пыльчикова Ю.Ю., Кольцова О.В., Леонтьева А.Ю. – №2009140526/04 (057622); Заявл. 02.11.2009; Опубли. 20.12.2011, Бюл.№ 35.

[2] Mikhail A. Ershov, Vikenty G. Skvortsov, Yulia Yu. Pilchikova and Kyrill Yu. Suponitsky catena-Poly[[[tetraaquacopper (II)]- $\mu$ -sulfato- $k^2O:O'$ -[bis(malonamide- $k^2O,O'$ )/copper (II)]- $\mu$ -sulfato- $k^2O:O$ ]dihydrate] // Acta Cryst. – 2006. – E 62. – m 1181–m 1182.

## МИКРОВОЛНОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В СИНТЕЗЕ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Чаленко А.С., Исляйкин М.К., Ефимова С.В.

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный  
химико-технологический университет»,  
НИИ Макрогетероциклов, 153000, Россия, Иваново,  
пр. Ф.Энгельса, д.7; [islyaikin@isuct.ru](mailto:islyaikin@isuct.ru)

Основным методом получения макрогетероциклических соединений (Мс) является конденсация ароматических диаминов с фталогенами в среде органических растворителей [1, 2]. Однако этот метод сопряжен с такими трудностями, как продолжительность реакции более 20 часов, сравнительно невысокий выход и, как следствие, необходимость трудоемкой очистки. Поэтому поиск удобных методов синтеза Мс является актуальным.

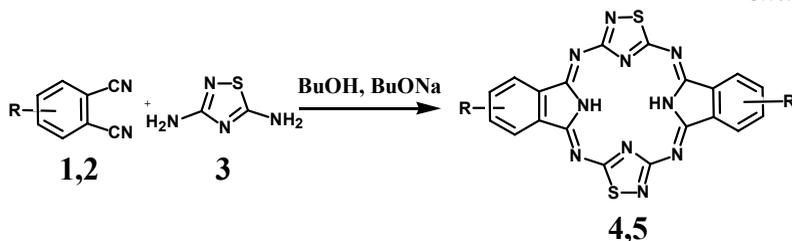
В течение последних лет микроволновое облучение (МВО) находит все более широкое применение в различных областях химии. По сравнению с традиционными методами нагрева микроволновая обработка обладает следующими преимуществами:

- проникновение излучения в объем обрабатываемого вещества, обеспечивающее его равномерное нагревание;
- высокая скорость нагрева;
- отсутствие контакта “нагреваемое вещество - нагреватель”.

В связи с этим нами впервые применено МВО для синтеза Мс. Синтез незамещенного и *трет*-бутилзамещенного макрогетероциклических соединений АВАВ-типа с фрагментами 1,2,4-тиадиазола, проводили взаимодействием продуктов, полученных *in situ* реакцией фталонитрила **1** или 4-*трет*-бутилфталонитрила **2** с бутилатом натрия в среде бутилового спирта, и 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазола **3** при температуре 110 °С с использованием фокусированного

микроволнового излучения в течение 20 – 40 минут в соответствии со схемой.

Схема



1, 4: R = H; 2, 5: R = tBu.

Очистку соединения 4 осуществляли экстракцией примесей органическими растворителями, а соединение 5 очищено методом колоночной хроматографии. Полученные макрогетероциклические соединения спектрально идентичны ранее синтезированным с использованием традиционных методов.

Таким образом, впервые показана возможность использования микроволнового излучения в синтезе макрогетероциклических соединений.

[1] Elena A. Danilova, Tat'yana V. Melenchuk, Olga N. Trukhina, Alexander V. Zakharov, Mikhail K. Islyaikin Thiadiazole-Containing Macrocycles as Core-Modified Analogues of Phthalocyanine. *Macroheterocycles*. 2010. V.3. №1. P.33-37.

[2] Меленчук, Т.В., Данилова Е.А., Воронцова А.А., Исляйкин М.К., Енакиева Ю.Ю., Горбунова Ю.Г. Синтез и свойства *трет*-бутилзамещенного макрогетероциклического соединения с фрагментами 1,2,4-тиадиазола. *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2009. Т.52. Вып. 8. С. 113-116.

## ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНА (III) С ТИОЦИАНАТОХРОМАТНЫМИ (III) АНИОНАМИ

**Черкасова Е.В.**

*ФГБОУ ВПО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», 650000, Россия,  
г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, [ctg.htnv@kuzstu.ru](mailto:ctg.htnv@kuzstu.ru)*

Полиядерные биметаллические комплексы перспективны как прекурсоры для получения полифункциональных, в том числе наноразмерных, материалов. Инертные анионные комплексы дают возможность получать двойные комплексные соли (ДКС) прямым синтезом из исходных компонентов.

Для получения гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантана с диметилсульфоксидом (ДМСО) и  $\epsilon$ -капролактамом (КПЛ) использованы водные растворы хлорида или нитрата лантана(III), тетрагидрат гекса(изотиоцианато)хромата(III) калия с мольным соотношением компонентов 1:1 и ДМСО или водный раствор КПЛ. Синтезированы ДКС в виде мелкокристаллических светло-сиреневых порошков малорастворимых в воде.

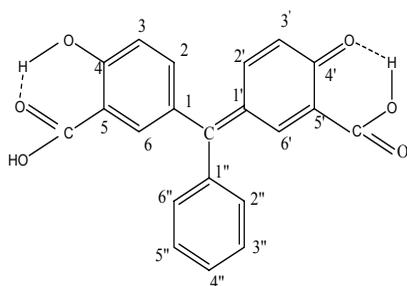
Состав соединений установлен химическим анализом на компоненты. Методом ИК-спектроскопии показано, что органические лиганды в катионах связаны с ионами лантана(III) через атомы кислорода сульфоксидной и карбонильной групп. Молекулярные и кристаллические структуры ДКС решены методом рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов. Оба соединения ионного типа, кристаллизуются в триклинной сингонии, пространственная группа P-1. Координационное окружение атома хрома в анионах-слабо искаженный октаэдр, координационный полиэдр атома лантана в катионах представляет собой квадратную антипризму. ДКС проявляют парамагнитные свойства, имеют невысокие плотности, являются электролитами в неводных растворах. Исследование термического поведения ДКС на воздухе и в инертной атмосфере показало наличие термохромного эффекта с множеством циклов обратимого изменения окраски.

# НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ «CLOUD POINT» ЭКСТРАКЦИИ ФЕНОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ МИЦЕЛЛЯРНЫМИ ФАЗАМИ НПАВ

Чернова Р.К., Козлова Л.М., Шестопалова Н.Б.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Саратовский  
государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»,  
410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83;  
[shestopalovanb@yandex.ru](mailto:shestopalovanb@yandex.ru)

Мицеллярная экстракция, основана на извлечении веществ из водных растворов мицеллярной фазой ПАВ при нагревании выше точки помутнения. Экстракционное концентрирование микрокомпонентов в фазу мицелл не только улучшает метрологические характеристики аналитических реакций (повышает чувствительность, селективность, точность), но и является экологически более безопасным по сравнению с классическим вариантом экстракции, так как исключает применение токсичных органических растворителей. Существенными преимуществами мицеллярной экстракции являются также достаточно высокие значения степени концентрирования ( $10^2$ - $10^4$ ) и возможность сочетания с разными методами фиксирования аналитического сигнала.

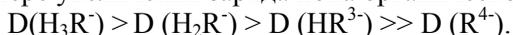


3,3'- CH<sub>3</sub>; 2'',6''- Cl; 3'' -SO<sub>3</sub>H-  
хромазуrol S (XAS)  
3,3'- CH<sub>3</sub>; 2'',6''- Cl – хромоксан  
чисто голубой Б (ХЧБ)  
3,3'- CH<sub>3</sub>; 2'',4''- SO<sub>3</sub>H –  
сульфохром (СХ)  
3,3'- CH<sub>3</sub>; 2''- SO<sub>3</sub>H –  
эриохромцианин (ЭХЦ)

Нами исследована экстракция мицеллярными фазами НПАВ (полиоксиэтилированные алкилфенолы ОП-10, Тритон X-100, Тритон X-305) фенолкарбонновых кислот трифенилметанового ряда (ФКК).

Изучено влияние концентрационного фактора, кислотности среды, протолитических свойств ФКК, неорганических солей на основные закономерности мицеллярной экстракции указанных соединений. Рассчитаны параметры эффективности мицеллярной экстракции: степень извлечения (R) и коэффициенты распределения (D).

Получена зависимость количественных характеристик экстракции ФКК от pH с учетом кислотно-основных свойств реагентов. Установлено, что R и D закономерно уменьшаются по мере увеличения заряда иона органического реагента:



Обоснованы оптимальные интервалы pH эффективного извлечения каждой формы реагентов и концентрационные интервалы nПAB.

Установлена зависимость степени извлечения и коэффициента распределения ФКК от их исходной концентрации: с уменьшением концентрации ФКК возрастают значения R и D. Для оценки влияния общей гидрофобности молекул ФКК на количественные характеристики мицеллярной экстракции сопоставлены величины R и D в условиях существования в растворах одинаковых форм реагентов. Установлено, что с ростом гидрофобности молекул ФКК эффективность экстракции возрастает:  $D_{\text{ХЧБ}} > D_{\text{ХАС}} > D_{\text{ЭХЦ}} > D_{\text{СХ}}$ .

Влияние добавок сильных электролитов изучено на примере солей  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Установлено, что  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaNO}_3$  незначительно влияют на температуру помутнения. Введение солей  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  существенно понижают температуру помутнения до 55 °С.

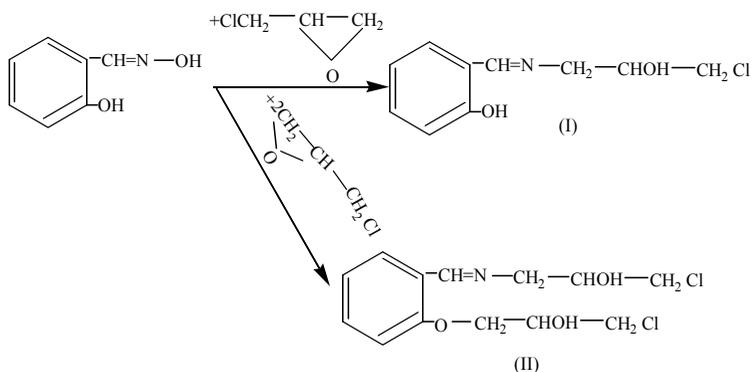
Высказано соображение, что понижение температуры помутнения nПAB при введении электролитов связано с разрушением гидратной оболочки полиоксиэтиленовой цепи nПAB при комплексообразовании и с изменением гидрофильно-гидрофобных свойств nПAB в таких системах. Найдены оптимальные условия наибольшей эффективности мицеллярной экстракции ФКК и их комплексов с ионами металлов.

# ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЭПИХЛОРИДРИНА С САЛИЦИЛАЛЬОКСИМОМ

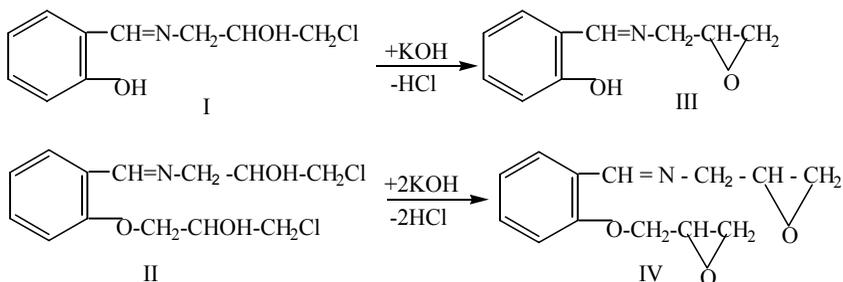
Шарифова С.К., Зейналов С.Б., Абдуллаева Ф.А.

Институт Химических Проблем им. академика М.Ф.Нагиева  
НАН Азербайджана, AZ- 1143, Азербайджан, г. Баку,  
пр. Г.Джавида 29, [chem.@science.az](mailto:chem.@science.az)

Реакцией эпихлоргидрина (ЭХГ) с салицилальоксимом при мольном соотношении компонентов 1:1 и 2,5:1 в присутствии основного катализатора триэтиламина в растворе толуола при 95<sup>0</sup>С получены соответственно моно- и дихлоргидриновые эфиры (I, II) по схеме:



При взаимодействии (I) и (II) с КОН синтезированы моно – и диэпоксиэфиры (III, IV) соответственно:



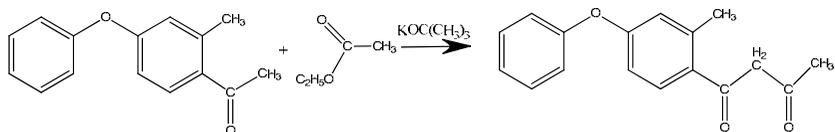
## СИНТЕЗ 1-(2-МЕТИЛ-4-ФЕНОКСИФЕНИЛ)-БУТАН-1,3-ДИОНА

Шинкаренко Е.А., Калмыкова Г.В.,  
Попов Ю.В., Корчагина Т.К.

*Волгоградский государственный технический университет  
400131, Россия, Волгоград, пр. Ленина, 28;  
shinkarenko.ek@gmail.com*

Ароматические β-дикетоны привлекают к себе повышенное внимание исследователей вследствие ценных фармакологических свойств. Наличие дикарбонильной группировки в соединениях обуславливает их высокую реакционную способность по отношению ко многим типам реагентов [1]. Установлено, что бензилсодержащие 1,3-дикетоны обладают выраженной противовирусной активностью в отношении ДНК- и РНК-вирусов. Они являются экстрагентами лантанидов и актинидов, а также компонентами катализаторов и люминесцентных комплексов [2]. Введение дифенилоксидного фрагмента в молекулы β-дикетонов позволит получить ряд соединений, которые будут иметь широкий спектр практически полезных свойств и проявлять высокую медико-биологическую активность.

Для построения дикарбонильной системы была использована реакция конденсации Кляйзена, которая осуществлялась взаимодействием 1-(2-метил-4-феноксифенил)-этанона с этилацетатом, при мольном соотношении, равном 1:1,5 соответственно, в присутствии третбутилата калия в среде абсолютного N,N'-диметилформамида при температуре 50-52°C в атмосфере азота [3]:



Выход 1-(2-метил-4-феноксифенил)-бутан-1,3-диона после выделения составляет 69-72%.

Как показали проведенные исследования, оптимальным и технологичным условием проведения реакции является ее осуществление в среде абсолютного N,N'-диметилформамида в атмосфере азота при мольном соотношении 1-(2-метил-4-феноксифенил)-этанона и этилацетата, равном 1:1,5. Меньший избыток этилацетата приводил к некоторому снижению выхода целевого продукта за счет протекания побочной реакции самоконденсации используемого реагента. Дальнейшее увеличение избытка этилацетата не влияло на выход 1-(2-метил-4-феноксифенил)-бутан-1,3-диона и являлось нецелесообразным.

Оптимальной температурой реакции является 50°C. Снижение температуры до комнатной приводит к сильному увеличению продолжительности данного взаимодействия, в то время как ее повышение приводит к снижению выхода целевого продукта.

Строение полученного 1-(2-метил-4-феноксифенил)-бутан-1,3-диона подтверждено ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H- спектроскопией.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Разработан технологичный метод синтеза 1-(2-метил-4-феноксифенил)-бутан-1,3-диона.

2. Проведен вычислительный прогноз возможного наличия фармакологической активности у синтезированного соединения, прогнозируются следующие виды биологической активности: фибринолитическая, антисеборейная.

[1] Общая органическая химия / Под ред. Д.Бартона и В.Д.Оллиса.-Т.2.-М.: Химия, 1982.-856 с., ил.

[2] Пешкова В.М. β-Дикетоны / В.М. Пешкова, Н.В. Мельчакова. – М.: Наука, 1986. – 101 с.

[3] Заявка на изобретение № 2012104267 Способ получения 1-(2-метил-1,4-феноксифенил)-бутан-1,3-диона Попов Ю.В., Корчагина Т.К., Калмыкова Г.В., Шинкаренко Е.А. Приоритет от 07.02.12.

# РЕАКЦИИ МЕЖ- И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ В РЯДУ $\beta$ -АМИНОКЕТОНОВ

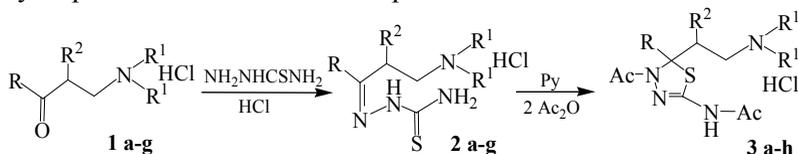
Щекина М.П., Аниськов А.А., Клочкова И.Н.

ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Институт химии, 410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83; sch.mary@mail.ru

$\beta$ -Аминокетоны различных рядов и их гетероциклические производные представляют интерес как биологически активные вещества широкого спектра действия [1].

С целью разработки препаративных методов синтеза гетероциклических соединений гидроазоловых и –азиновых рядов нами был изучен широкий круг насыщенных и сопряженных кетонов Манниха ациклического и алициклического строения, в том числе, содержащих карбо- и гетероароматические заместители, а также их тиосемикарбазонов в реакциях внутри- и межмолекулярной гетероциклизации с образованием функционально замещенных 5,6-членных полигетероатомных систем.

Гидрохлориды тиосемикарбазонов **2** были получены с выходами до 87% взаимодействием оснований Манниха с тиосемикарбазидом в присутствии каталитических количеств соляной кислоты. Гетероциклизация осуществлялась в среде пиридина в присутствии ацилирующего агента. Для циклических субстратов использовалась микроволновая активация.

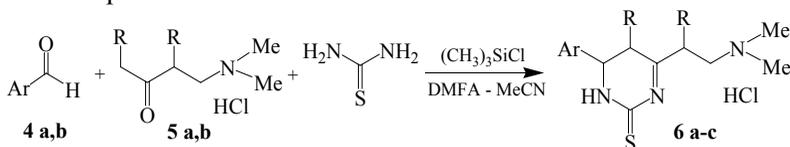


a: R=Ph, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=H; b: R=Ph, R<sup>1</sup>+R<sup>1</sup>=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, R<sup>2</sup>=H; c: R=Ph-CH=CH-, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=H; d: R=Ph-CH=CH-, R<sup>1</sup>+R<sup>1</sup>=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, R<sup>2</sup>=H; e: R=Fu-CH=CH-, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=H; f: R=Fu-CH=CH-, R<sup>1</sup>+R<sup>1</sup>=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, R<sup>2</sup>=H; g: R+R<sup>2</sup>=Ph-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>; h: R+R<sup>2</sup>=Ph-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>+R<sup>1</sup>=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Установлено, что гетероциклизация протекает регио- и стереоселективно с образованием 1,3,4-тиадиазолиновой системы **3 a-h** с выходами до 84%.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **3 c-h** наблюдаются характеристичные дублеты винильных протонов транс-конфигурации (6,52-6,65 м.д.  $J=16,0$  Гц).

Для синтеза производных гидропиримидинтионового ряда [2] в качестве карбонильной составляющей нами впервые использованы кетоны Манниха ациклического и алициклического строения. Реакция проводилась в режиме трехкомпонентного взаимодействия в системе диметилформамид-ацетонитрил при комнатной температуре в присутствии триметилсилилхлорида. Реагенты вводились в эквимольярном соотношении:



4: Ar=Ph (a), Ar=2-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b); 5: R=H (a), R+R=-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- (b);

6: Ar=Ph, R=H (a), Ar=2-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R=H (b), Ar=2-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R+R=-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- (c).

Вероятно, в присутствии кислоты Льюиса ключевым интермедиатом является тиокарбамоилиминиевый катион, образующийся при взаимодействии альдегида и тиомочевины, последующая конденсация которого с β-аминокетоном приводит к образованию целевой дигидропиримидиновой системы. Гидропиримидинтионы **6 a-c** получены с выходами до 52%.

На основании комплексного анализа состава и структуры целевых продуктов гетероциклизации **3 a-h**, **6 a-c** спектральными (ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC спектроскопии) и расчетными методами предложены схемы циклизации, выявлено влияние природы растворителя и типа активации на выход продуктов гетероциклизации, установлена регио- и стереонаправленность процессов.

Таким образом, нами показана возможность получения функционализированных 1,3,4-тиадиазолинов, дигидропиримидин- и гексагидрохиназолинтиононов на основе β-аминокетонов в условиях кислотного катализа.

[1] E. Ercias, N.I. Erkaleli, G.J. Cosar. J. of Pharm.Sci. 1993. № 83, 545.

[2] Сазонов А.А., Французов А.А, Клочкова И.Н. // Изв. вузов. Химия и хим.технология. 2005, №3, 127.

# ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНДИАНТАРНОЙ КИСЛОТЫ С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И ВОЗМОЖНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЗАМЕДЛИТЕЛЯ ГИДРАТАЦИИ ИЗВЕСТКОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Яковлев А.А., Цветков А.В.

ГОУ ВПО «Тверской государственный университет»,  
170100, Россия,  
г. Тверь, Желябова ул., 33, E-mail: [artem.cvet@yandex.ru](mailto:artem.cvet@yandex.ru),  
[alekseich\\_45@mail.ru](mailto:alekseich_45@mail.ru)

Нами синтезирован новый полидентантный комплексон гексаметилендиамин-N,N<sup>1</sup>-диантарная кислота (ГМДДЯК, H<sub>4</sub>L).

Константы кислотной диссоциации для изучаемого комплексона были рассчитаны по алгебраическому методу Шварценбаха при 20 °С и ионной силе раствора 0,1 (KNO<sub>3</sub>). Кривая титрования имеет три буферные области, соответствующие отщеплению α-карбоксильной группы, β-карбоксильной группы и диссоциации бетаинового протона. Обработка результатов титрования дала следующие значения отрицательных логарифмов констант диссоциации:  $pK_1=2.73\pm 0.05$ ,  $pK_2=3.52\pm 0.07$ ,  $pK_3=6.62\pm 0.08$ ,  $pK_4=9.38\pm 0.04$ . Для определения устойчивости комплексов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) с ГМДДЯК растворы для титрования щелочью содержали нитраты исследуемых металлов и комплексон в соотношении 1:3 при постоянной ионной силе растворов ( $I=0.1$ , KNO<sub>3</sub>). Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1. Константы нестойкости ЩЗМ с ГМДДЯК

Комплексон	Металл			
	Mg	Ca	Sr	Ba
ГМДДЯК	4.04±0.05	4.00±0.08	3.18±0.07	2.56±0.05

Результаты изучения комплексообразования щелочноземельных металлов с новым комплексоном показали возможность использования ГМДДЯК в качестве замедлителя гидратации известковых и магниезиальных вяжущих. Ниже, в

табл. 2 приведены результаты эксперимента по применению комплексонов, производных янтарной кислоты, (ИДЯК и ГМДДЯК) как замедлителей гидратации известково-песчаных смесей (ИПС) и известково-песчано-цементных смесей (ИПЦС), используемых для производства газобетонов.

**Таблица 2. Влияние ИДЯК и ГМДДЯК на процесс гидратации известковых вяжущих**

Состав	Добавка комплексона	Период торможения, с	Время достижения температуры 80 °С, с
1.ИПС	нет	нет	113
2.ИПС	ГМДДЯК, 0,6 %	до 120	200
3.ИПС [1]	ИДЯК, 0,6 %	до 180	315
4.ИПЦС	нет	нет	300
5.ИПЦС	ГМДДЯК, 0,6 %	до 250	510
6.ИПЦС[1]	ИДЯК, 0,6 %	до 345	675

Определяющими параметрами производства являлись продолжительность периода торможения и скорость достижения смесью температуры 80 °С. Соотношение компонентов смеси соответствовало производственной технологии, в раствор затворения вводилась добавка комплексона в количестве 0,6% от массы смеси. Полученные данные свидетельствуют о том, что комплексоны, производные янтарной кислоты, могут с успехом использоваться в качестве замедлителей гидратации известковых вяжущих в производстве газобетонов.

[1]. Яковлев А.А. Влияние иминодиянтарной кислоты на гидратацию известково-песчаного и известково-песчано-цементного вяжущих. V Всероссийская конференция студентов и аспирантов «Химия в современном мире», тезисы докл., Санкт-Петербург, 2011, С. 483.

## СИНТЕЗ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

**Яковлев А.В., Яковлева Е.В., Забудьков С.Л., Финаенов А.И.**

*ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.» Энгельсский технологический институт (филиал) 413100, Россия, г. Энгельс, пл. Свободы, 17;  
[AW\\_71@mail.ru](mailto:AW_71@mail.ru)*

В данной работе рассматриваются вопросы электрохимического синтеза окисленного графита с целью получения на его основе терморасширяющихся соединений графита. Представлены исследования физико-химических свойств терморасширенного графита, в том числе сорбционные свойства в нефтесодержащих водных растворах.

Для получения образцов ТРГ были проведены синтезы в  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (табл.1). Параметры синтеза и свойства ТРГ на основе полученных соединений приведены в таблице 4. Результаты сопоставления данных по  $d_{\text{ТРГ}}$  и  $S_{\text{уд}}$  пеноструктур графита, полученных при 900 и 250°C, подтверждают ранее выявленную закономерность. Несмотря на более высокую степень терморасширения при 900°C, наибольшую удельную поверхность имеют соединения, терморасширенные при 250°C.

**Таблица 1. Режимы синтеза и свойства ТРГ на основе соединений, полученных гальваностатической анодной обработкой графита ГТ в кислотах при 100 мА·ч/г;  $Q_{\text{уд}}=400$  мА·ч/г  $E_{\text{а}}=2,3$  В**

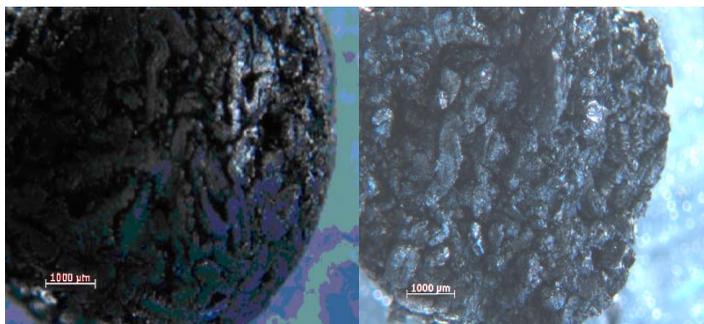
Кислот а	$U_{\text{ср}}$ , В	$B_{\text{с}}$ , %		$d_{\text{ТРГ}}$ , г/дм <sup>3</sup>		$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	
		900°	250°	900°	250°	900°	250°
80% $\text{H}_2\text{SO}_4$	5,9	70,8	81,2	1,2	2,0	87	111
60%Н $\text{NO}_3$	4,5	82,8	90,6	2,1	2,4	63	82

Способность адсорбировать нефтяные загрязнения порошковыми ТРГ была оценена на сточных водах ОАО «Саратовский НПЗ» (табл.2).

**Таблица 2. Результаты очистки нефтесодержащих сточных вод ( $C_{нач}=102,6$  мг/л) терморасширенным графитом (100 мг/л) выдержкой в течение 30 мин**

Вид ТРГ	Бисульфатный		Нитратный	
	900°	250°	900°	250°
Конечная концентрация, мг/л	7,31	4,92	6,22	3,41
Степень извлечения, %	92,8	95,2	93,9	96,7

Применение порошковых ТРГ в качестве сорбентов технически затруднено из-за низкой насыпной плотности. В связи с этим было осуществлено гранулирование окисленного бисульфатного графита методом химического прессования – терморасширением в замкнутом объеме. Таким способом были получены механически прочные гранулы из ТРГ диаметром 8 мм, массой 10-13 мг и плотностью 0,037-0,047 г/см<sup>3</sup> (рис). Удельная поверхность гранулированного ТРГ несколько снижается и составляет 85÷90 м<sup>2</sup>/г, сорбционная емкость снижается значительно (до 20-30 г/г графита), что обусловлено наличием воздушных мешков в объеме гранулы.



**Рис.1. Гранулы из терморасширенного графита, изготовленной химическим прессованием (самопрессованием) увеличение x12**

В целом, полученные результаты показывают, что регулирование режимов электрохимического синтеза терморасширяющихся соединений графита является перспективным направлением для создания углеродных адсорбентов экологического назначения.

---

---

**СЕКЦИЯ 2**  
**Экология, экологическая химия и химическая**  
**технология**

---

---

## МЕТИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНА НА ФЕРРИТАХ

Агаев А.А., Мустафаева Н.А., Гараева И.Э.

*Сумгайытский государственный университет, AZ5000,  
Азербайджан, г. Сумгайыт, 43-й кварт., [irapon.sdu@mail.ru](mailto:irapon.sdu@mail.ru)*

В данной работе приводятся результаты каталитического метилирования анилина в присутствии водорода и ферритных катализаторов. Алкилирование анилина метанолом проводили в проточной системе, а полученные катализаты подвергали хроматографическому анализу. Опыты проводили при температуре 280-360<sup>0</sup>С, удельной нагрузке 0,3- 1,0 г<sup>-1</sup>, и мольном соотношении анилин: метанол = 2-1:1-2. Используются фер-ритовые системы MeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где Me – Cu, Zn, Mg, Co, Mn, Fe. Концентрацию MeO в двойной системе варьировали пределах 6,7-30,0% а концентрация активной массы MeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в тройной системе составляла 18,0-40 масс. % [1].

В условиях катализа в основном протекала реакция метилирования по азотному атому анилина с образованием N-метиланилина. Селективность реакции по данному продукту составляла 92-98% при конверсии анилина за проход ≤ 50%. Кроме N-метиланилина в катализатах обнаружены 2-метиланилин, 2-метил-N-метиланилин, 2,6-диметиланилин, выход которых сильно зависит от условий реакции и состава используемого катализатора. В некоторых случаях реакция метилирования по углеродному атому анилина становилась конкурирующей с реакцией метилирования анилина по азотному атому. В большинстве случаев суммарный выход метильных гомологов анилина в расчете на превращенный анилин близок к 100%.

За исключением MnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии ферритовых катализаторах селективность образования метильных гомологов анилина по метанолу не высок. Свыше 30% реагирующего спирта превращается диметилвый

эфир, метилформиат, метан, водород, окись и двуокись углерода.

В докладе подробно рассматривается влияние состава ферритных катализаторов и условий реакции на направление и результаты каталитического взаимодействия анилина с метанолом.

[1]. Агаев А.А., Тагиев Д.Б. Алкилирование фенола метанолом на высококремнеземных цеолитах//ЖПХ, 1985, 59, №12, с. 2734-2735.

## **СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ УРАНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ КАЗАХСТАНА**

**Аймбетова И.О.**

*Научный центр редких и редкоземельных металлов, «Южно-Казахстанский государственный университет имени М.О. Ауезова», 160000, Казахстан, г. Шымкент, ул. Таукехана, 5,  
[miamia85@mail.ru](mailto:miamia85@mail.ru)*

Полный технологический цикл современных предприятий металлургической отрасли, разнообразие перерабатываемого сырья, сложность и многостадийность производственных процессов обуславливают большой выход технологических и сточных вод, высокую степень их загрязненности металлами, извлечение которых повышает рентабельность производства в целом. В то же время, изменения в сырьевой базе редких металлов, увеличение спроса на редкоземельные металлы, ужесточение природоохранных мероприятий требуют дальнейшего развития технологии извлечения металлов из нетрадиционных источников сырья и низкоконцентрированных материалов металлургического производства. Разработка новых эффективных технологий рационального использования природных ресурсов и защиты окружающей среды определяет дальнейшее совершенствование теории и практики наукоемких технологий извлечения цветных и редкоземельных металлов из низкоконцентрированных природных и техногенных материалов.

Для извлечения редких и редкоземельных металлов

необходимо в первую очередь разработать технологии перевода этих металлов в первичные продуктивные материалы, содержащие такие концентрации этих элементов для их промышленного и экономически выгодного производства, чтобы повысить процент прямого извлечения в готовую продукцию.

Способ подземного выщелачивания урана способствует коллективному извлечению редких и редкоземельных металлов и предполагает операции: подготовка выщелачивающего раствора с необходимым расходом серной кислоты, подземное выщелачивание, получение технологических растворов, последовательное извлечение урана, редких и редкоземельных металлов способом сорбционного концентрирования или экстракционного и/или осадительного выделения в индивидуальные миш-металлы. В динамических условиях сорбции РЗМ из технологических растворов применяют последовательный пропуск раствора (или пульпы) через несколько колонн, заполненных сорбентом. Рабочая емкость ионита по отношению к РЗМ (в динамических условиях) колеблется в пределах 30-100 кг/м<sup>3</sup>, что вполне приемлемо для практических целей. Обычно из растворов РЗМ извлекают в колоннах с фиксированным слоем ионообменной смолы, через который раствор пропускают в одном направлении (чаще сверху вниз).

Процесс извлечения РЗМ при помощи ионообменных смол складывается из трех стадий:

- сорбция, во время которой смола поглощает РЗМ из раствора, отделение основной массы примесей;
- десорбция (элюирование) – вытеснение поглощенного РЗМ из смолы вымывающим раствором (одновременно с этим происходит регенерация смолы);
- выделение концентрата РЗМ из вымывающего раствора.

После первых двух стадий получается концентрированный и относительно чистый раствор, из которого РЗМ осаждают или экстрагируют химическими реагентами. Для более полного выделения оксалатов РЗМ рекомендуется использовать 0,7 М или насыщенный раствор H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, осаждение проводить при 95° С и рН и затем выдерживать осадок в течение 2 ч.

Трудоемким является разделение смеси редкоземельных металлов, которое проводится методами жидкостной экстракции и ионного обмена. Наибольшее применение в экстракционной технологии разделения РЭМ господствует трибутилфосфат в смеси с инертным разбавителем - керосином.

Метод ионного обмена также применяют в промышленном масштабе для разделения тяжелых РЭМ и получения индивидуальных РЭМ высокой степени чистоты.

## **ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СНЕГОВОГО ПОКРОВА НА УРОВЕНЬ pH ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ**

**Алексеева Н.Н., Плотникова Т.А.**

*ФГБОУ ВПО «Марийский государственный университет»,  
424000, Россия, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина,1;  
12kamelot@rambler.ru.*

Современная индустрия ежегодно выбрасывает в атмосферу Земли миллионы тонн оксидов азота, серы, углерода, золы и пыли. Твердые и газообразные выбросы, растворяясь в атмосферной влаге, выпадают на поверхность земли в виде дождя, снега и др. осадков. Кислотные осадки подкисляют почвы, воды. В результате снижается урожайность сельскохозяйственных культур, гибнет рыба и различные гидробионты. Нарушаются процессы саморегулирования водных экосистем.

Для оценки степени загрязнения территорий, акваторий и водоёмов кислотными осадками нами анализировались значения водородного показателя снежного покрова и вод объектов в половодье и меженный период.

Измерение значений водородного показателя осуществлялось анализатором жидкости многопараметрическим «Экотест 2000». Прибор предназначен для измерения активности, массовой и молярной концентраций 29 ионов с использованием ионселективных электродов. В нашем случае использовался измерительный электрод «Эком-pH». Электрод сравнения хлорсеребряный ЭВЛ-1МЗ. Определение абсолютной

погрешности анализатора при измерении рН электродом «Эком-рН» проводили по рабочим эталонам рН 2-го разряда (буферным растворам) с номинальными значениями рН (9,18; 6,86; 4,01 и 1,65) при температуре  $(25 \pm 1)$  °С. Буферные растворы готовили из стандарт титров по ТУ.2642-001-42218836-96. Температурная настройка осуществлялась автоматически при работе в режиме термокомпенсации.

Пробы отбирались в следующих точках: 1) р. Кокшага, в черте города Йошкар-Ола, у Вознесенского моста; 2) р. Пижанка у села Табашино; 3) озеро Табашино, село Табашино; 4) река Ветлуга, пос. Марьино. Анализировался снежный покров акваторий, воды во время половодья и в меженный период. Пробы отбирались в 3 точках шестикратной повторности для каждого объекта. Результаты анализа представлены в таблице.

**Таблица 1. Значение рН исследуемых объектов**

№ п/п	Место отбора проб	Значение рН		
		Снежный покров	Половодье	Меженный период
1	Река Пижанка	$4,54 \pm 0,32$	$6,98 \pm 0,42$	$7,95 \pm 0,38$
		$4,82 \pm 0,30$	$6,55 \pm 0,48$	$7,90 \pm 0,30$
		$4,24 \pm 0,38$	$6,52 \pm 0,40$	$7,45 \pm 0,40$
2	Озеро Табашино	$4,99 \pm 0,38$	$7,98 \pm 0,38$	$8,05 \pm 0,42$
		$6,78 \pm 0,48$	$8,02 \pm 0,43$	$8,15 \pm 0,40$
		$5,34 \pm 0,30$	$7,95 \pm 0,50$	$8,02 \pm 0,30$
3	Река Кокшага	$7,35 \pm 0,38$	$7,63 \pm 0,32$	$7,10 \pm 0,33$
		$8,00 \pm 0,43$	$7,45 \pm 0,46$	$7,00 \pm 0,41$
		$7,51 \pm 0,40$	$7,95 \pm 0,51$	$7,05 \pm 0,38$
4	Река Ветлуга	$7,38 \pm 0,32$	$7,60 \pm 0,40$	$7,68 \pm 0,38$
		$7,48 \pm 0,40$	$7,51 \pm 0,33$	$7,80 \pm 0,43$
		$7,35 \pm 0,38$	$7,45 \pm 0,40$	$7,75 \pm 0,50$

Полученные результаты для всех изучаемых водных объектов в меженный период соответствуют оптимальным условиям, необходимым для саморегулирования водных систем. Самые низкие значения рН получены для снежного покрова. Промежуточные значения кислотности определенные нами в водных объектах в период половодья логично объясняются поступлением в них талых вод.

Наблюдаемая тенденция наличия более низких значений рН в снежном покрове по сравнению с водными объектами

вызывается аккумулярованием загрязнений за счет продолжительности снежного периода. Более низкие значения рН снежного покрова акваторий реки Пижанка и озера Табашино могут быть обусловлены дополнительным техногенным вкладом выбросов Табашинского НПЗ. Тем не менее, полученные результаты свидетельствуют о спокойной экологической ситуации в обследованных акваториях.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

**Алиева Ф.С., Алиева Р.А., Гаджиева С.Р.**

*Бакинский государственный университет, факультет экологии  
и почвоведения AZ 370148 Баку, ул. З. Халилова, 23,  
[farqana\\_chem@mail.ru](mailto:farqana_chem@mail.ru)*

Как известно в состав костной ткани входит фтор. Минеральную основу дентина-зубных тканей составляют гидроксилapatит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , хлорapatит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  и фторapatит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . Фтор (вместе с кальцием и фосфором) в организме человека выполняет некоторые важнейшие функции, обеспечивающие твердость костных тканей, правильный рост скелета, волос и ногтей, устойчивость зубов к кариозным заболеваниям. Кроме этого, фтор принимает участие в кроветворении. Поэтому, чтобы восполнить недостаток фтора, многие годы воду обогащали фтором, но через некоторое время стало известно, что избыток фтора в воде вызывает флюороз, при котором происходит повреждение зубов. Однако, после очистки воды от фтора, появился кариес зубов. Потребовались годы, чтобы выяснить, что добавление фтора в воду не способствует предотвращению кариеса, но представляет опасность для здоровья. Научные исследования показали, что между синдромом Дауна и фторированием воды существует связь. Так, ферменты мозга чувствительны к воздействию избытка фтора а это особенно опасно для беременных женщин, поскольку избыток фтора в питьевой воде проникает в кровь матери, затем через плаценту, в кровь зародыша. Содержание фтора в плаценте прямо пропорционально его содержанию в

воде. Кроме этого, избыток фтора вызывает флюороз, остеохондроз, огрубение суставов, костные наросты, нарушается химический гомеостаз.

Установлено что, фтор в количестве 0,5 мг на литр воды недостаточно для здоровья; 1 или не более 1,5 мг на 1 литр – достаточное количество. Поэтому очень трудно поддерживать в равновесии содержание фтора, поскольку разница между полезной и вредной его дозой минимальна.

Поэтому очень важно принимать необходимые меры предосторожности при использовании питьевой воды. Фторид - природное вещество, которое входит в состав земной коры. Фтора больше в тех местах, где развита промышленность. Соединения фтора растворимы и естественно, что небольшая доза фторида содержится в природной воде. В основном фтор содержится в черном и зеленом чае, грецком орехе, морепродуктах и в пищевых продуктах как рис, гречка, лук, картофель, молоко, яйца и др. Однако с пищей фтор усваивается хуже, чем из питьевой воды.

Данная работа направлена на изучение количественного содержания фтора в природных водах, поскольку этот компонент оказывает большое влияние на питьевые качества воды.

Нами были проведены исследования по определению содержания фтора в питьевой воде. Для сравнительного анализа мы взяли воду, используемую населением для питьевых целей из артезианской скважины, находящейся в южной части Азербайджанской Республики, Масаллинском районе и из колодца находящего в Нардаранском селе, Апшеронского полуострова. Результаты по определению содержания фтора в питьевых водах, установленные потенциометрическим методом, приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Содержание фтора в питьевых водах.

Место отбора проб	Содержание фтора, мг/л
Масаллинский район	0,01
Апшеронский п-в, с. Нардаран	0,048

Экспериментально полученные данные еще раз подтверждают предположение об очень низком количественном содержании в воде фтора. Должного внимания проблеме

фторной недостаточности в республике не уделялось. Поэтому, можно сделать вывод: необходимо проводить исследования связанные с недостаточностью фтора в питьевых водах и их последствия для организма.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

**Алиева Р.А., Нагиев Х.Д., Мамедова М.Ф., Чырагов Ф.М.**

*Бакинский Государственный Университет, Баку,  
Азербайджан; e-mail: [xalil-71@rambler.ru](mailto:xalil-71@rambler.ru)*

Разработана методика спектрофотометрического определения титана в объектах окружающей среды с применением азосоединения на основе пирогаллола - 2,3,4-тригидрокси-4'-сульфоазобензола (R) и гидрофобного амина – трифенилгуанидина (ТФГ). Установлено, что титан(IV) с реагентом образует окрашенный комплекс с соотношением компонентов 1:2. Максимальное поглощение комплекса наблюдается при  $\lambda=434$  нм.  $pH_{opt}=5,0-5,5$ . В присутствии трифенилгуанидина образуется разнолигандный комплекс  $Ti(IV) - R - TФГ$ , с образованием которого наблюдается батохромный сдвиг в спектре поглощения и максимальный выход сдвигается в более кислую среду. Выход разнолигандного комплекса максимален при  $pH=2,0-2,5$  и  $\lambda_{max}=441$  нм. Соотношение компонентов  $Ti(IV) : R : TФГ$  в составе комплекса равно 1:2:2. Изучено влияние концентрации реагирующих компонентов, времени и температуры на образование комплексов.

Молярные коэффициенты светопоглощения комплексов  $Ti(IV) - R$  и  $Ti(IV) - R - TФГ$  при  $\lambda_{opt}$  соответственно равны  $(1,375 \pm 0,05) \cdot 10^4$  и  $(2,10 \pm 0,08) \cdot 10^4$ . Подчиняемость закону Бера соблюдается в интервале концентрации титана(IV) 0,192-1,92 и 0,096-1,92 мкг/мл для комплексов  $Ti - R$  и  $Ti - R - TФГ$  соответственно. Изучено влияние посторонних ионов на комплексообразования и установлено, что определение

титана(IV) с 2,3,4-тригидрокси-4'-сульфоазобензолом в присутствии трифенилгуанидина отличается высокой избирательностью. Разработанная методика апробированы для спектрофотометрического определения микроколичества титана в морском песке и в пиритсодержащем кварцевом диорите.

## **ИНДИКАТОРНЫЕ БУМАГИ ДЛЯ ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ Fe(III)**

**Аникина И.С., Косырева И.В.**

*Саратовский государственный университет  
им. Н.Г. Чернышевского, 410012, Россия, г. Саратов,  
ул. Астраханская, 83; i\_kosyreva@mail.ru*

При тест-определении ионов Fe (III) в качестве носителей применяют кремнеземы, бумагу, пенополиуретаны, а в качестве иммобилизованных реагентов тиоцианаты щелочных металлов (аммония), 1,10-фенантролин, батофенантролин, гексацианоферраты (II, III) калия (меди, свинца, кобальта, серебра), этилендиаминдигидроксibenзилфосфониевую кислоту, фенилфлуорон в присутствии хлорида цетилпиридиния.

Нами предложены индикаторные бумаги с иммобилизованным тиоцианатом калия для тест-определения ионов Fe(III). Колориметрическое определение Fe (III) основано на образовании окрашенных комплексов  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^{2+}$ . Индикаторную бумагу получали обработкой фильтров разной пористости водным раствором тиоцианата калия в присутствии кислот, аПАВ, нПАВ, кПАВ; при варьировании концентрации реагента, температуры высушивания.

Разработаны индикаторные бумаги для тест-определения ионов Fe(III) в интервале концентраций  $5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-1}$  М. Концентрацию определяли визуально по интенсивности окраски бумаги по сравнению со стандартной цветовой шкалой, а также с помощью сканер-технологии (сканер Xerox WORKCENTRE PE 114 e, параметры сканирования: яркость - 0, контрастность - 0)

по измерению R, G, B (параметров цвета), S (насыщенности, %), K (градации серого, %) с применением программы обработки Adobe Photoshop CS3.

При тест-определении ионов Fe(III) получена линейная зависимость в координатах B - концентрация (коэффициент корреляции - 0,98).

**НОВЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ  
НЕФТЕСОБИРАЮЩИЕ И НЕФТЕДИСПЕРГИРУЮЩИЕ  
РЕАГЕНТЫ ИОННО-ЖИДКОСТНОГО СТРОЕНИЯ  
ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ТОНКИХ НЕФТЯНЫХ ПЛЕНОК С  
ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ**

**Ахмедова Г.А., Асадов З.Г., Багирова А.М.,  
Мамедова Х.А., Амирова И.В.**

*Институт Нефтехимических Процессов НАН  
Азербайджана, г. Баку, Az1025, пр.Ходжалы, 30  
a\_gulnara@hotmail.com*

В настоящее время одной из глобальных экологических проблем является загрязнение поверхности водоемов нефтью и нефтепродуктами. После удаления толстой пленки разлитой нефти механическим способом на поверхности воды остается тонкая нефтяная пленка, которая нарушая энерго- и газообмен на границе вода-воздух губительно сказывается на биологических ресурсах мирового океана. Устранение таких тонких пленок возможно лишь с помощью физико-химических средств, к которым относятся нефтесобирающие и нефтедиспергирующие реагенты. Нефтесобиратели трансформируют нефтяную пленку в единое пятно, легко удаляемое далее механическим путем. Диспергенты ликвидируют сплошную нефтяную пленку, переводя нефть в мелкодисперсное состояние с дальнейшей деструкцией такой нефти под действием окружающей среды. Ввиду ограниченности числа реагентов вышеназванного действия создание их новых высокоэффективных представителей



площади поверхности образовавшегося утолщенного нефтяного пятна, а также продолжительностью действия ( $\tau$ ). Результаты исследований показывают, что с увеличением степени минерализации воды собирающая способность реагента сменяется диспергирующей. В «мягких» водах «К» имеет значения около 30. Значения « $\tau$ » соответствуют 30-40 сут в «мягких» и 11-13 сут в минерализованных водах.

## **СРАВНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СОСТАВА ПРИРОДНОГО И ГОРЕЛОГО ТОРФА**

**Ахметьева Н.П.<sup>1</sup>, Михайлова А.В.<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>ФГБУН Институт водных проблем РАН, РФ, Москва*

*<sup>2</sup>ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии  
им. В.И.Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН)  
РФ, 119991 Москва, ул. Косыгина, д. 19, xemafiltra@ya.ru*

Торф до сих пор остается одним из интересных природных объектов аналитической химии. Прежде всего, это сложная и неоднородная по химическому составу, свойствам и агрегатному состоянию система. Раньше торфяные месторождения вызывали огромный интерес только как источник сырья для производства различных видов топлива, меньше – как органического удобрения и грунта, еще меньше – в животноводстве, в качестве изоляционных и упаковочных материалов. В настоящее время интерес как к топливу и биологически активному веществу, применяемому в медицине, возобновился, но возросла и роль торфяных болот как важных природных объектов (биоценоза), находящихся во взаимодействии с окружающей средой и накапливающей органические и неорганические вещества и газы, главным образом как важных объектов геохимической информации.

В связи с пожарами, особенно летом 2010 года, важно проследить изменение состава и свойств природного (негорелого) и горелого торфа.

В работе исследованы образцы торфа, отобранные в 2010 и 2011 гг., на ранее осушенных и заброшенных месторождениях Тверской и Московской областей. В первую очередь исследованы фильтрационные свойства торфов. Были отобраны образцы монолитных проб торфа. Торф отбирали в металлические цилиндры (высотой 10 см и диаметром 8 см) и пропускали через его толщу дистиллированную воду. В горелом торфе коэффициент фильтрации оказался в 100 раз выше, чем в негоревших торфах. Исследованы пробы торфа на влагоемкость – способность торфа удерживать определенное количество воды после избыточного увлажнения. Установлено, что влагоемкость негорелого торфа в 1.5 раза выше.

В табл. 1 приведены результаты определения органического углерода, азота и водорода в торфах методом пиролизной хроматографии, который применяют для изучения высокомолекулярных соединений по продуктам их разложения. В этом способе испарение пробы заменяют пиролизом. Для сравнения приведены литературные данные и сапрпель озера Шитовского, Пышминского района, Свердловской области.

**Таблица 1.** Результаты анализа горючих составляющих

Образец (состояние, глубина отбора, месторождение)	Определяемый элемент, %		
	Углерод	Азот	Водород
Горф (горел, h=0.2 м, Галицкий мох)	39.8±0.3	2.50±0.07	5.20±0.10
Горф (не горел, h=0.7 м, Изоплит)	50,2±0.3	3.00±0.09	5.55±0.10
Горф (не горел, h=1.05 м, Журавлиная Родина)	54.2±0.3	1.17±0.05	6.27±0.11
Суглинок (горел, h = 0.4 м, Радовицкий мох)	3.10±0.06	<0.03	0.51±0.04
Сапрпель (не горел)	28.4±0.3	1.61±0.05	4.15±0.12
Состав природного торфа по [1]	48÷ 65	0.5÷4	4.7÷7.3

Таким образом, систематическое изучение торфа различными методами служит накоплению информации об уникальных

свойствах торфа и об изменении этих свойств под влиянием природных и техногенных процессов.

[1] Панов В.В. Портал Восточно-Европейского института торфяного дела: ИНСТОРФ – instorf.ru.

## **ПОЛУЧЕНИЕ БОЛЕЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПРОПИЛЕНХЛОРГИДРИНА И ДИХЛОРГИДРИНА ГЛИЦЕРИНА**

**Ашуров Д.А., Мурадов М.М., Агаев А.А., Ашурова Н.Д.**

*Сумгайтский государственный университет, AZ5000,  
Азербайджан, г.Сумгайт, 43-й кварт., [mailoglu@mail.ru](mailto:mailoglu@mail.ru)*

В производстве окиси пропилена и эпихлоргидрина, как правило, ведется хлоргидринирование пропилена или хлористого аллила молекулярным хлором в водной среде, в результате которого образуются соответствующие хлоргидрины – пропиленхлоргидрин с концентрацией 60-70 г/л или дихлоргидрин глицерин с концентрацией 45-47 г/л в растворе. При этом согласно реакции, половина потребляемого хлора превращается в низкоконцентрированную соляную кислоту в качестве отхода, причем концентрация его достигается в растворе до 2-3 %. Поэтому в процессе хлоргидринирования непредельных соединений с повышением концентрации хлоргидринов и соляной кислоты селективность реакции заметно падает с образованием хлорированных продуктов [1].

Настоящее исследование посвящено вопросу использования низкоконцентрированных растворов соляной кислоты с целью дополнительного получения пропиленхлоргидрина или дихлоргидрина глицерина путем электролитического расщепления хлористого водорода в хлоргидринном растворе в присутствии фоновых электролитов. При этом происходит регенерация молекулярного хлора, который при наличии олефинов приводит к получению соответствующих хлоргидринов. В результате происходит увеличение концентрации хлоргидринов в растворе и соответственно снижение концентрации соляной кислоты. Таким образом, были

разработаны процессы получения более концентрированных растворов пропиленхлоргидрина, где концентрация его увеличивается до 100-110 г/л, а также дихлоргидрина глицерина, где концентрация его увеличивается до 70-72 г/л в растворе. При этом концентрация соляной кислоты хлоргидринном растворе снизилась с 2-3% до 0.2-0.3 %.

[1] Д.А.Ашуров, М.М.Мурадов, Г.К.Байрамов, А.Н.Сеидова. Получение раствора пропиленхлоргидрина высокой концентрации. Тезисы докладов III Бакинская Международная Мамедалиевская нефтехимическая конференция. Баку, 1998, с.89.

## **ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ КАТАМИН АБ – НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ВЫСАЛИВАТЕЛЬ – ВОДА**

**Балеевских И.А., Корнеева М.В., Чухланцева Е.Ю.**

*ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15, [baleevskihirina@mail.ru](mailto:baleevskihirina@mail.ru)*

Экстракционные методы широко применяются в технологии и практике аналитической химии. Проблема повышения безопасности экстракционных процессов актуальна и может быть решена поиском малотоксичных экстракционных реагентов и разбавителей или использованием систем нетрадиционного типа, не содержащих органический растворитель. Наибольший интерес представляют системы с ПАВ, которые являются многотоннажными продуктами химической промышленности, имеют низкую токсичность, большинство из них относится к биоразлагаемым веществам. Многие из них имеют комплексообразующие функциональные группы, способные взаимодействовать с ионами тяжелых металлов. В сочетании с нетоксичными неорганическими высаливателями они позволят разработать новые, эффективные экстракционные системы, не содержащие токсичных или пожароопасных компонентов.

В работе использованы: ПАВ катамин АБ - алкилбензил-диметил аммоний хлорид  $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl$ ,  $n = 10-$

18; неорганические высаливатели - азотная кислота, нитраты аммония, натрия, калия, лития, кальция и алюминия квалификации х.ч. и ч.д.а.

Впервые изучена растворимость в системах катамин АБ – неорганический высаливатель - вода при 25°C, исследовано влияние рН на фазовые равновесия систем и рассмотрены их экстракционные возможности. Установлено, что введение нитратов щелочных и щелочноземельных металлов или аммония в водный раствор катамина АБ приводит к образованию жидкофазного гетерогенного состояния. Обе фазы в области расслаивания представляют собой прозрачные бесцветные подвижные жидкости. Максимальная концентрация воды в расслаивающихся смесях 99,0%. На диаграммах растворимости найдены следующие фазовые области (рис.): L – гомогенная; L<sub>1</sub>+L<sub>2</sub> –расслаивания; L<sub>1</sub>+L<sub>2</sub>+S –монотектического равновесия; L+S –кристаллизации соли. Исходя из величины области расслаивания, высаливатели можно расположить в ряд HNO<sub>3</sub> - KNO<sub>3</sub> - NaNO<sub>3</sub> - NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> - Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - LiNO<sub>3</sub> - Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Минимальная по площади область расслаивания получена в системе с кислотой, максимальная - с Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

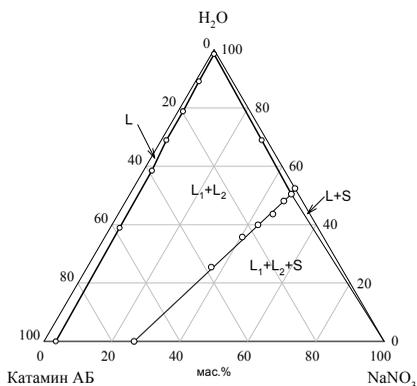


Рис. Диаграмма растворимости системы катамин АБ – нитрат натрия – вода при 25°C

В качестве примера представлена диаграмма растворимости системы с нитратом натрия. Область жидкого двухфазного равновесия системы выдерживает почти без изменения соотношения фаз достаточно высокие концентрации неорганических кислот (более 7,33М и 4,4М для H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HCl соответственно), аммиака (более 3,0М) и

гидроксида натрия (более 3,0М).

В системе исследовано распределение 1·10<sup>-4</sup> моль ионов железа. Степень извлечения возрастает с увеличением

кислотности. Максимальная степень извлечения железа находится при 3,5М концентрации HCl и составляет 93,81%. Дальнейшее увеличение кислотности ограничено объемом системы.

Таким образом, большой выбор электролитов-высаливателей, возможность работы, как в кислых, так и в щелочных растворах позволяют использовать двухфазные водные системы катамин АБ – неорганический высаливатель – вода в качестве достаточно гибких, универсальных и экологически безопасных экстракционных систем, пригодных для решения различных задач по разделению элементов.

## **СОРБИЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УРАНА (VI)**

**Бахманова Ф.Н., Магеррамов А.М., Гаджиева С.Р.,  
Гамидов С.З., Чырагов Ф.М.**

*Бакинский Государственный Университет, Az1148  
Азербайджан, Баку, ул. З.Халилова, 23,  
fidan\_chem-82@rambler.ru*

В представленной работе был использован хелатообразующий сорбент на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом. Определение проводили спектрофотометрическим способом. Для этой цели был использован реагент - 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-хлороазобензол. Для создания необходимой кислотности использовали фиксанал HCl (pH 0-2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3-11). pH растворов измеряли с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоколориметре КФК 2 ( $l=1$  см).

Сополимер малеинового ангидрида со стиролом был модифицирован 4-амино тиоурацилом в присутствии формальдегида. Синтезированным сорбентом была изучена сорбция урана(VI).

Опыт показал, что уран максимально сорбируется при рН 6 (аммиачно-ацетатный буфер) и при  $6 \cdot 10^{-3}$  моль/л концентрации метала. Статическая сорбционная емкость равна 321 мг/г. Исследования показали, что ионная сила до 0,8 моль/л не влияет на сорбцию. После 0,8 моль/л увеличение ионной силы в начале постепенно, а потом резко уменьшает сорбцию. В работе также была изучена десорбция сорбированных ионов урана(VI). Исследовано влияние разных минеральных и органических кислот на десорбцию ионов. Эксперимент показал, что максимальная десорбция урана(VI) происходит в перхлоратной кислоте.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта «50-50», БГУ, Азербайджан.*

## **ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ И РАДИОНУКЛИДОВ В РЕКЕ КУРА**

**<sup>a</sup>Бекошвили Н.Р., <sup>a</sup>Цинцадзе М.Г., <sup>b</sup>Цотадзе Г.М.,  
<sup>b</sup>Джахуташвили Т.В., <sup>b</sup>Тулашвили Э.В., <sup>b,c</sup>Кекелидзе Н.П.**

*<sup>a</sup>Грузинский Технический Университет, ул. Костава 77, 0175  
Тбилиси, Грузия; E-mail: [bekoshvili.nino@yandex.ru](mailto:bekoshvili.nino@yandex.ru)*

*<sup>b</sup>Тбилисский Государственный Университет им. Ив.*

*Джавахишвили, пр. Чавчавадзе 1, 0179 Тбилиси, Грузия;*

*<sup>c</sup>Институт металлургии и материаловедения им Ф. Тавадзе, ул.  
Казбеги 15, 0160 Тбилиси, Грузия*

Река Кура протекает по территории трёх государств: Турции, Грузии и Азербайджана и является самой крупной рекой Южного Кавказа. Для Грузии и Азербайджана она является основной рекой. Воды реки широко используются для питьевого и промышленного водоснабжения, орошения, рыбоводства и рыболовства, культурно-оздоровительных целей.

Экологическое состояние реки вызывает большой интерес. В 2003-2009 гг. на территории трех стран Южного Кавказа осуществлялся международный проект «Мониторинг рек Южного Кавказа». Участниками проекта были страны Южного Кавказа (Армения, Азербайджан, Грузия), США, Норвегия и

Бельгия. В рамках проекта на территории Грузии проводился ежемесячный мониторинг качества речной воды в семи контрольных пунктах, расположенных на всем протяжении реки Кура от с. Хертвиси до г. Рустави. В данной работе приводятся результаты изменения содержания металлов в растворенном состоянии и радионуклидов в речной воде. Пробоотбор, консервация, транспортировка и хранение образцов воды проводились в соответствии с разработанными Стандартными Операционными Процедурами на основе методов EPA. Измерения концентрации металлов проводилось на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst 800 (изг. – компания PerkinElmer, США), а измерения концентрации радионуклидов – с помощью полупроводникового гамма-спектрометра GC2020 (изг. – компания Canberra, США). В образцах речной воды исследовалось содержание следующих металлов: Cu, Mo, Pb, Zn, Ag, Co, Cr, Ni, Mn, Cd, а также различных радионуклидов.

На основе полученных данных изучены динамика изменения концентрации растворенных металлов по контрольным пунктам и времени. Было обнаружено, что концентрация некоторых металлов увеличивается вниз по течению реки. Полученные максимальные значения концентрации аналитов удовлетворяют требованиям предельно допустимых норм, принятым в Грузии; предполагается, что это связано с тем, что в настоящее время вклад промышленности в загрязнение реки значительно меньше. Так же низкие концентрации связываются с адсорбцией растворенных металлов на поверхности взвешенных частиц и эффективными процессами седиментации. Сделаны соответствующие выводы [1].

Анализ результатов измерения содержания радионуклидов позволяет считать, что, в основном, наблюдаются следовые количества (ниже минимально детектируемой активности - MDA) 9 радионуклидов естественного происхождения:

- семейства Th-232 - Ac-228, Pb-212 и Tl-208;
- семейства U-238 - Ra-226, Pb-214 и Bi-214;
- семейства U-235 - U-235;
- другие - Be-7 и K-40.

Из этих нуклидов концентрация выше MDA была зафиксирована только для радионуклида К-40. К-40 принадлежит к числу широко распространённых радионуклидов естественного происхождения, однако его присутствие в водах реки может быть связано и с результатом применения в сельскохозяйственных работах калиевых удобрений, где его содержание может быть заметно больше равновесного [2].

[1] Bekoshvili N., Kekelidze N., Kekelidze D., Tsintsadze M., Tsotadze G. International Scientific-Technical Conference. Sustainable development and protection of environment. Transactions. GTU. Tbilisi. p. 308-311. 2010.

[2] Кекелидзе Н.П., Джахуташвили Т.В., Тулашвили Э.В., Патаридзе Е.В. Труды международной конференции. Проблемы мониторинга рек и экологическая безопасность Южного Кавказа. Изд. ТГУ. Тбилиси. стр. 269-271. 2005 г.

## **ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СТРОИТЕЛЬСТВА ВОЗДУШНЫХ ЛИНИЙ (220 кВ) В КРАСНОДАРСКОМ КРАЕ**

**Белова Е.В., Губонина З.И.**

*ФГОУ ВПО Московский государственный открытый  
университет (МГОУ им. В.С. Черномырдина),  
г. Москва, ул. Павла Корчагина д. 22; xt4@mail.ru*

Оценка современного состояния природной среды до начала строительства ВЛ 220 кВ и прогноз возможных изменений окружающей среды под влиянием антропогенной нагрузки от проектируемого объекта с целью предотвращения, минимизации или ликвидации вредных и нежелательных экологических и связанных с ними социальных, экономических и других последствий.

Комплексные исследования загрязнения окружающей среды направлены на получение важной и до настоящего времени отсутствующей или неполной информации, необходимой для принятия решений по обеспечению экологической безопасности для нынешних и будущих поколений людей. К таким исследованиям относятся согласованные во времени и пространстве наблюдения за уровнем загрязнения в различных

компонентах окружающей среды. Выполненные исследования создают полную и реальную оценку ее загрязнения. Такой подход определяет: актуальность исследований; необходимость использования как традиционных, так и новых усовершенствованных методов наблюдений и контроля за загрязнением окружающей среды; надежность и достоверность получаемой информации и результатов ее обобщения.

Необходима: - оценка современного состояния отдельных компонентов природной среды и экосистемы в целом, их устойчивость к техногенным воздействиям и способности к восстановлению; -выявление возможных источников и характера загрязнения компонентов природной среды, на основе нормативных качественных и количественных показателей, исходя из анализа современной ситуации и предшествующего использования; -составление качественного предварительного прогноза возможных изменений окружающей среды;-разработка рекомендаций по предотвращению, минимизации или ликвидации вредных и нежелательных экологических последствий строительства, обоснование природоохранных и компенсационных мероприятий по сохранению, восстановлению и оздоровлению экологической обстановки района строительства объекта, а также по проведению локального экологического мониторинга

Целью почвенного мониторинга является: оценка состояния почвенного покрова в зоне влияния строительных работ на территории изысканий, своевременное обнаружение неблагоприятных (с точки зрения природоохранного законодательства) изменений свойств почвенного покрова, возникающих вследствие техногенной деятельности (ГОСТ 17.4.3.04-85 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к контролю и охране от загрязнения»).

Мониторинг атмосферы включает контроль состояния атмосферного воздуха, оценку прогноза загрязнения и разработку мероприятий по их сокращению. Основное назначение мониторинга - получение данных об уровне загрязнения атмосферного воздуха в зоне влияния строительства

Поскольку рассматриваемые объекты не требуют расходов воды на технологические нужды, в период его эксплуатации влияние на подземные и поверхностные воды оказано не будет.

В целях предотвращения деградации и гибели растительного и животного мира в результате проведенных работ следует выполнить комплекс следующих мероприятий:

- проведение работ строго в границах отводимой под строительство территории;
- контроль движения транспортных средств вне дорог на отведенной территории;
- запрет на выжигание растительности;
- содействие естественному восстановлению растительного покрова и строгая регламентация рекультивационных работ.

## **СИНТЕЗ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ 1,3,5-ТРИФЕНИЛ-2-ПЕНТЕН-1,5-ДИОНА**

**Борисова В.П., Меньшова М.А.,  
Пчелинцева Н.В., Косырева И.В.**

*Саратовский государственный университет  
им. Н.Г. Чернышевского, 410012, Россия, г. Саратов,  
ул. Астраханская, 83; i\_kosyreva@mail.ru*

При разработке тест-систем часто применяют сорбенты с иммобилизованными органическими реагентами, отличающиеся хорошими метрологическими характеристиками, устойчивостью и эффективностью. Нами предложены индикаторные бумаги с иммобилизованным 1,3,5-трифенил-2-пентен-1,5-дионом для тест-определения ионов Fe(III) и аПАВ.

Предварительно осуществлен синтез 1,3,5-трифенил-2-пентен-1,5-диона при последовательном действии на тетрафторборат 2,4,6-трифенилпирилия ацетата натрия в этаноле. Строение 1,3,5-трифенил-2-пентен-1,5-диона доказано на основании данных ИК спектроскопии и ЯМР.

Индикаторную бумагу получали обработкой фильтровальной бумаги раствором 1,3,5-трифенил-2-пентен-1,5-диона в хлороформе. Разработанные индикаторные бумаги применены

для тест-определения ионов Fe(III) в интервале концентраций  $5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-1}$  М (нижняя граница определяемых содержаний – НГОС = 0,1 мкг/л); додецилсульфата натрия (ДДС) и додецилбензолсульфоната натрия (ДДБС) в интервале концентраций  $5 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-2}$  М (НГОС(ДДС) = 0,1 мг/л, НГОС (ДДБС) = 0,2 мг/л). Концентрацию ионов Fe(III) и аПАВ определяли визуально по интенсивности окраски бумаги по сравнению со стандартной цветовой шкалой, а также с помощью сканер-технологии по измерению параметров цвета - R, G, B с применением программы Adobe Photoshop CS3.

Получены линейные зависимости в координатах параметр цвета B – концентрация (ионы Fe (III):  $y=27,5 \cdot x + 0,7$  коэффициент корреляции R - 0,989; ДДС:  $y=11,5 \cdot x + 40$ ; R - 0,994; ДДБС:  $y=9 \cdot x + 26$ ; R - 0,995).

## **СПОСОБНОСТЬ МАЛОЙ РЕКИ КУКШУМ К САМООЧИЩЕНИЮ В УСЛОВИЯХ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ**

**Васильева Л.В., Константинова Т.Г., Мухортова Л.И.**

*ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.  
Н. Ульянова», 428015, Россия, г.Чебоксары, Московский пр.,15;  
[avliliya@mail.ru](mailto:avliliya@mail.ru)*

Малые реки испытывают наибольшую антропогенную нагрузку особенно на территории города. Устойчивость экосистем к антропогенным воздействиям зависит от их самоочищающей способности. В связи с этим актуальной является проблема оценки их устойчивости к действию загрязняющих веществ (ЗВ).

Для комплексной оценки уровня загрязненности и выявления районов повышенной антропогенной нагрузки малой реки Кукшум рассматривались основные источники поступления ЗВ в водоем в верхнем (ОАО «Чебоксарская керамика»), в среднем (санкционированная свалка ТБО «Пихтулино») и в нижнем (ОАО «Ольдеевская») течении реки.

Отбор проб воды проводился в период весеннего половодья и осенних дождевых паводков в 6 створах: выше и ниже сброса сточных вод перечисленных источников. Определялись основные гидрохимические показатели качества воды (рН, взвешенные вещества, сульфаты, хлориды, сухой остаток, растворенный кислород, ХПК, БПК<sub>5</sub>, нефтепродукты), и содержание тяжелых металлов в донных отложениях р. Кукшум в местах отбора проб воды.

Под самоочищающей способностью водного объекта понимают совокупность физических, биологических и химических внутриводоемных процессов, направленных на снижение содержания ЗВ. Вклад отдельных процессов в самоочищение воды зависит от природы ЗВ, гидрологических и гидрохимических показателей водоема, видового состава микробиоценоза и др. [1]

Среди физических факторов первостепенное значение имеет разбавление, растворение и перемешивание поступающих загрязнений. Внутригодовое распределение стока р.Кукшум характеризуется четко выраженным весенним половодьем, низкой летней меженью, прерываемой дождевыми паводками, устойчивой зимней меженью. Хорошее перемешивание и снижение концентрации ЗВ не обеспечивается быстрым течением реки. Увеличение стоков весеннего половодья и дождевых паводков не способствуют самоочищению р.Кукшум, так как в этот период значительно увеличивается количество ЗВ вносимых с городских территорий и с промышленных площадок.

Из химических факторов самоочищения водоемов следует отметить окисление органических и неорганических веществ. Биологическое потребление кислорода (БПК<sub>5</sub>) и химическое потребление кислорода (ХПК) считаются одним из наиболее информативных показателей антропогенного загрязнения вод. Значения этих показателей превышали нормативные величины во всех контрольных створах. Вне зависимости от сезона года, категория качества воды р.Кукшум варьировала от категории «грязной» до «очень грязной».

Малая река Кукшум, как на территории города Чебоксары, так и вне его испытывает совершенно разную антропогенную

нагрузку в зависимости от гидрологического режима и объёмов сбросов сточных вод.

При определении способности водоёма к самоочищению необходимо оценивать способность к самоочищению его донного осадка. Донный осадок, являясь одним из звеньев в сложной цепи естественной очистки, служит последним рубежом защиты водоёма от негативного воздействия всех поступающих в него ЗВ.

Изучение процессов самоочищающей способности реки необходимо проводить не только для получения количественных характеристик состояния загрязнённости водного объекта, но и для установления предельно допустимых нагрузок водного объекта сточными водами. Это позволит не только оценивать способности водоёма к естественному самоочищению, но и определить период времени, необходимого для самоочищения.

[1] Трифонова Т.А., Чеснокова С.М. «Оценка самоочищающей способности малых рек Владимирской области», Владимир, 2011.

## **УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ НАРУЖНЫХ ТЕПЛООБМЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ**

**Воротнева С.Б., Голованчиков А.Б., Дулькина Н.А.**

*ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», 400005, Россия, г. Волгоград,  
проспект Ленина 28; [svetlanavorotneva@yandex.ru](mailto:svetlanavorotneva@yandex.ru)*

Разработано устройство для периодической очистки наружных теплообменных поверхностей труб, позволяющее повысить качество очистки и эффективность работы тепло-массообменного оборудования за счет интенсификации процесса удаления отложений с поверхностей труб. Разработанное устройство может быть использовано для очистки наружной теплопередающей поверхности труб теплообменных аппаратов типа «труба в трубе» в химической, нефтехимической, энергетической, атомной, медицинской и других отраслях промышленности.

Основной задачей разработки является повышение качества очистки и эффективности работы тепло-массообменного оборудования.

Для решения поставленной задачи в устройстве для очистки наружной поверхности труб на крышке наружной трубы параллельно оси труб установлен дополнительный патрубок, в котором закреплена трубка с возможностью продольного перемещения, имеющая на конце щелевую прорезь в боковой поверхности для тангенциальной подачи жидкой рабочей среды с зернистым материалом на очищаемую поверхность.

Установка на крышке наружной трубы параллельно оси труб дополнительного патрубка позволяет в нем закрепить дополнительную трубку с возможностью осевого перемещения и подавать по этой трубке жидкую рабочую среду с зернистым материалом в любую зону очищаемой поверхности и проводить локальную очистку этой поверхности.

Щелевая прорезь на конце дополнительной трубки в ее боковой поверхности позволяет подавать поток жидкой рабочей среды на очищаемую поверхность тангенциально, то есть по касательной, что приводит к закручиванию потока среды и созданию центробежной силы, под действием которой зернистый материал очистных элементов, имеющий положительную плавучесть, прижимается к очищаемой поверхности и удаляет с нее отложения.

На рисунке 1 показан теплообменник типа «труба в трубе» с устройством для периодической очистки наружной поверхности внутренней трубы, общий вид; на рисунке 2 – разрез А–А в зоне тангенциальной подачи жидкой рабочей среды через щелевую прорезь в трубке.

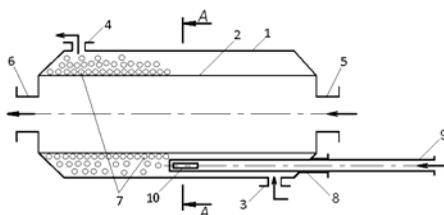


Рисунок 1

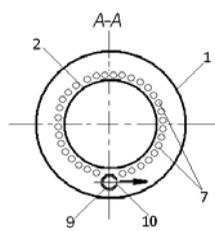


Рисунок 2

1 – наружная труба; 2 – внутренняя труба; 3 – патрубок на входе наружной тубы; 4 – патрубок на выходе наружной тубы; 5 – патрубок на входе внутренней тубы; 6 – патрубок на выходе внутренней тубы; 7 – зернистый материал; 8 – дополнительный патрубок; 9 – трубка; 10 – щелевая прорезь.

Предлагаемая конструкция устройства для периодической очистки наружных теплообменных поверхностей позволяет увеличить качество очистки наружной поверхности внутренней трубы по всей ее длине за счет создания вращающегося потока жидкой рабочей среды по всей длине очищаемой поверхности.

Таким образом, предлагаемое устройство позволяет ускорить процесс периодической очистки наружной поверхности труб тепло-массообменного аппарата, повысить ее качество, уменьшить энергозатраты и стоимость очистки.

На заявленное устройство для периодической очистки наружных поверхностей труб тепло-массообменного аппарата типа «труба в трубе» подана заявка на полезную модель РФ № 2011146514 от 16.11.2011 г. и получено положительное решение от 20.01.2012 г.

## **АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ**

**Глязнецова Ю.С., Зуева И.Н., Чалая О.Н.,  
Лифшиц С.Х., Карелина О.С.**

*ФГБУН Институт проблем нефти и газа СО РАН, 677891,  
Россия, г. Якутск, ул. Октябрьская, 1, e-mail  
[geochemlab@ipng.ysn.ru](mailto:geochemlab@ipng.ysn.ru)*

Идентификация и количественное определение нефтепродуктов (НП) в почве представляет собой сложную задачу. Уровень концентрации и состав нефти и НП в почвах характеризуются большим разнообразием. В связи с этим не существует единого метода, позволяющего определить точное валовое содержание и состав НП в почвах [1].

В экологических исследованиях на нефтезагрязнение важно знать вклад природной и техногенной (нефтезагрязнение)

составляющих в состав органического вещества экстрактов почвенных проб.

От объёма использованной информации о содержании нефти и НП в почвах, особенностях состава нефтезагрязнения, о процессах его трансформации, границах его распространения зависит правильный выбор нефтедеструкторов, качество очистных работ и эффективность мониторинга в целом.

Методики определения НП в почвах, внесенные в государственный реестр, рассчитаны, главным образом, на обнаружение свежих разливов легких НП [2]. При разливах нефти или тяжелых НП остаются неучтенными разнообразные гетероорганические соединения (смолистые и асфальтеновые компоненты). Вследствие этого для определения уровня и характера нефтезагрязнения, изучения процессов его трансформации предлагается использовать комплекс аналитических методов анализа: хлороформенная экстракция, ИК-Фурье спектроскопия, колоночная жидкостно-адсорбционная хроматография, хромато-масс-спектрометрия.

По выходу хлороформенных битумоидов (ХБ) проводится количественная оценка загрязнения почвогрунтов относительно естественного геохимического фона.

Метод ИК-Фурье спектроскопии применяется для определения структурно-группового состава ХБ проб почв. Тип ИК-спектров указывает на вклад техногенных нефтяных углеводородов в состав изученных экстрактов даже в пробах с низкими выходами ХБ - на уровне фоновых значений, что можно рассматривать как одно из преимуществ метода ИК-Фурье спектроскопии.

Метод колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии используется для определения углеводородных и асфальтово-смолистых компонентов в составе ХБ.

Особенности распределения индивидуальных насыщенных УВ, определяемых методом хромато-масс-спектрометрии, позволяют определять тип нефтезагрязнителя, изучать процессы трансформации нефтезагрязнения.

Использование комплекса методов анализа, в отличие от гостированных методик, позволяет решать разнообразные

экологические задачи, связанные с загрязнением окружающей среды нефтью НП, включая:

-определение остаточного содержания НП в почвах в результате многолетнего накопления техногенных углеводородов;

- изучение направленности процессов трансформации состава разлитой нефти и НП в почвах;

- оценка уровня нефтезагрязнения и степени его деструкции в процессе проведения рекультивационных работ, что необходимо при создании новых эффективных способов очистки нефтезагрязненных территорий;

- мониторинг, как объектов нефтегазового комплекса, так и особо охраняемых природных объектов.

[1] Глязнецова Ю.С., Зуева И.Н., Чалая О.Н., Лифшиц С.Х. Нефтезагрязнение почвогрунтов и донных отложений на территории Якутии (состав, распространение, трансформация) - Якутск: Асхаан, 2010. - 160 с

[2] Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Практическое руководство: 2-е изд. – М., 2007. С.177-214.

## **НОВЫЙ МЕТОД МОНИТОРИНГА СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА В ВОДЕ ХОЗЯЙСТВЕННО-ПИТЬЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

**Горюнова А.Г., Бабкина С.С., Росин И.В.**

*Московский государственный открытый университет, 107996,  
РФ, г. Москва, улица П.Корчагина, 22, alevtina-  
goryunova@yandex.ru*

Работы по созданию «виртуального» мониторинга, основанного на формировании прогнозной информации о качестве поверхностных вод, приобретают особую значимость. Это необходимо для своевременного обнаружения возможного загрязнения водоисточников различными токсикантами, включая железо, и принятия соответствующих решений по его локализации и ликвидации. Для создания такого мониторинга в течение последних 10 лет проводилось изучение сезонных и годовых изменений основных параметров качества воды

Москворецкого водоисточника в зоне ответственности Рублевского отделения Центра контроля качества воды (РО ЦКВ). Отбор проб осуществляли в семи постоянных пунктах слежения на р. Москве – с. Каринское, г. Звенигород, с. Успенское, с. Ильинское, Западная станция водоподготовки, Рублевская ГЭС и в устье ее основного левого притока р. Истры – с. Дмитровское. Для проведения анализов применяли стандартизированные методики, использующиеся в РО ЦКВ. На основе полученных данных были построены графики сезонных изменений всех исследованных параметров качества воды и проведен их анализ. Получены усредненные данные за десятилетний период, анализ которых показал, что выявленные сезонные изменения исследованных параметров достаточно устойчивы и повторяются с небольшим разбросом (порядка 10-15%) в течение 10 лет, то есть система реки находится в устойчивом состоянии. Эта повторяемость дала возможность осуществить поиск корреляционных зависимостей между исследованными параметрами и концентрацией железа в воде. В результате проведенных исследований было выявлено, что коэффициент корреляции в течение всего периода наблюдений содержания железа и цветности находится в диапазоне 0,60-0,83; а содержания железа и мутности 0,76-0,92. Однако при довольно стабильных корреляционных зависимостях построить калибровочные графики в координатах  $C_{Fe}$ -мутность и  $C_{Fe}$ -цветность для дальнейшего определения по ним содержания железа в воде не удастся из-за большого разброса экспериментальных точек. Причиной этого является постоянное изменение соотношений  $C_{Fe}$ /мутность и  $C_{Fe}$ /цветность во времени, то есть величины этих соотношений зависят от времени отбора и анализа проб. Однако, как показали дальнейшие эксперименты, изменения соотношений  $C_{Fe}$ /цветность и  $C_{Fe}$ /мутность от времени довольно хорошо описываются уравнениями шестого порядка. Таким образом, полученные нами уравнения могут быть использованы для прогнозирования содержания железа в воде по результатам анализа ее мутности и/или цветности в любой период времени без проведения непосредственного анализа самого железа. Учитывая устойчивость выявленных закономерностей их

использование возможно без какой-либо корректировки, то есть без повторного построения градуировочного графика, в течение 7-10 лет.

Таким образом, на основе изучения закономерности сезонных и годовых изменений параметров мутности и цветности, разработан новый метод прогнозного определения концентрации железа в водных средах. На основании разработанного метода предложен способ, который заключается в косвенном определении содержания железа по результатам анализа цветности и мутности с использованием полученных в исследовании корреляционных уравнений. Предложенный метод экомониторинга является простым, быстрым и надежным методом косвенного ежедневного определения (прогнозирования) содержания железа в воде источников водоснабжения. Этот метод позволяет увеличить надежность всей системы контроля качества природных вод, более оперативно устанавливать источник возможного их загрязнения железом. Метод уменьшает расход дорогостоящих реактивов, снижает затраты квалифицированного труда, отличается экспрессностью, и, в случае внедрения, даст возможность получить положительный экономический эффект.

## **ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОПАСНОСТЬ ОТРАБОТАННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА (ОЯТ) АЭС**

**Губонина З.И., Мельников Д.С.**

*ФГБОУ «Московский государственный открытый  
университет им. В.С Черномырдина», 107996, Россия, Москва,  
ул. Павла Корчагина д.22. [xt4@mail.ru](mailto:xt4@mail.ru)*

В России накоплено большое количество радиоактивных отходов (РАО) и отработанного ядерного топлива (ОЯТ).

Предприятия ядерного топливного цикла (ЯТЦ) представляют значительную опасность для населения и окружающей среды.

Начиная с 1949 года на предприятиях ЯТЦ произошло более 250 аварий.

По официальным данным за 50 лет существования ядерной промышленности в стране произошло 385 различных аварий, в ходе которых пострадали 685 человека, из которых 338 получили острую лучевую болезнь, а 56 скончались.

В каждой тонне ОЯТ находится от 4 до 10 кг реакторного плутония. Хранение 1 грамма плутония обходится в 5-6 долларов в год, российского плутония -200 тонн [1].

Объем (тыс. тонн) выгружаемого из реакторов АЭС России ОЯТ нарастающим итогом приведен в таблице 1, а характеристика емкостей хранилищ для хранения ОЯТ в таблице 2.

**Таблица 1**  
**Объем ОЯТ из реакторов АЭС России, тыс. тонн**  
(источник: Кузнецов В.М., 2002)

Тип реактора	2000г.	2010г	2025г
РБМК-1000	10	15,3	22,5
ВВЭР-440 (Только АЭС России)	0,3*	1,0	2,0
ВВЭР-1000	2,5	3,1	8,4

Примечание \* В хранилищах при АЭС на трехлетней выдержке

**Таблица 2**  
**Характеристика емкостей хранилищ для хранения ОЯТ**  
(Источник: Кузнецов В.М., 2002г )

Место размещения	Вид топлива	Емкость хранения
ПО «Маяк» завод РТ-1 (здание 101А и 801А)	ОЯТ транспортных реакторов, АЭС с реакторами ВВЭР-440	~ 2500
ГХК Завод РТ-2 (здание 1)	ОЯТ АЭС с реакторами ВВЭР-1000	6000 (2001г.-3000г)

Примечание: без учета хранилищ ОЯТ на АЭС

Опасная радиоэкологическая ситуация в России в зоне воздействия ЯТЦ связана прежде всего с использованием на предприятиях жидкостных технологий в уран-плутониевом цикле и в экстрагировании трансурановых элементов,

представляющих источник радиоактивных отходов, порождающих проблему водоемов-накопителей, емкостей – хранилищ, что вызывает опасные загрязнения окружающей среды.

Авария на АЭС может нанести огромный ущерб. В 1976 году были оценены потенциальные последствия аварий, при которых в атмосферу выбрасывается большое количество радиации. Диапазон оценки был следующим:

- от гибели - 700 человек в результате аварии на небольшом реакторе, до смерти 100 тыс. человек при аварии на большом реакторе;

- от раковых заболеваний, вызванных радиоактивным заражением, должно погибнуть от 3 до 40 тыс. человек;

- всего от аварии может пострадать от 4 до 600 тыс. человек.

Для сравнения: в результате взрыва атомной бомбы, сброшенной на Хиросиму, погибли 140 тыс. человек, в Нагасаки-70тыс. (Дэвид Лохбаум, 2002г.)

[1] Кузнецов В.М. Российская атомная энергетика. Вчера, сегодня, завтра. М: Атомиздат, 2000 г.

## **НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ДИОКСИНОПОДОБНЫХ ЭКОТОКСИКАНТОВ**

**Гумерова Г.И., Гоголь Э.В, Ханнанова А.Р.**

*Казанский национальный исследовательский технический  
университет им. А.Н. Туполева, 420111, Россия, г. Казань, ул.  
К.Маркса, 10, [geri6872@mail.ru](mailto:geri6872@mail.ru)*

Проблема качественного и количественного определения диоксиноподобных экотоксикантов в объектах окружающей среды с каждым днем становится все актуальнее. Недавно был принят СанПиН 2.3.2.2401-08 «Дополнения и изменения № 10 к санитарно-эпидемиологическим правилам и нормативам СанПиН 2.3.2.1078-01. Он обязывает определять содержание диоксинов в пищевой продукции, которое не должно превышать 0,00000075 мг/кг. Эта норма токсического эквивалента диоксинов/ кг продукта действует в Европе уже с 2001

(2375/2001/ЕС). Многие существующие методы определения диоксинов не дают такой точности, а те что дают – чрезвычайно дороги, трудоемки и продолжительны.

В настоящее время количественные параметры содержания диоксинов ряда ПХДД/ПХДФ любой степени сложности в объектах окружающей среды способны определять ограниченное число аналитических лабораторий развитых стран. Работа по анализу диоксинов сопряжена с большими трудностями – методическими, техническими и материальными.

Сформировалось два подхода к определению диоксинов:

- одновременное определение всех гомологов и изомеров в одной фракции путем обогащения по измеряемым компонентам (отделение от матрицы);

- определение отдельных изомеров, в особенности наиболее токсичных 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ.

В основном эти подходы нацелены на использование ГХ-МС/МС. Стоимость одного анализа составляет около 1000 \$ США. При этом на полный анализ ксенобиотиков из проб окружающей среды затрачивается до трех месяцев, что существенно снижает информативность определения.

Решением данной проблемы могут стать альтернативные методы определения экологической опасности диоксинов ряда ПХДД/ПХДФ, в частности ферментные. Они сочетают преимущества ферментов (высокая чувствительность к экотоксинам) и аппаратных средств контроля (количественная оценка загрязнения и возможность автоматизации).

В связи с этим предлагается система экологического мониторинга и оценки экологического риска диоксиноподобных ксенобиотиков, включающая в себя недорогие и удобные в использовании биосенсоры, позволяющие детектировать присутствие диоксинов по упрощенным методикам в водно-органических экстрактах без длительной пробоподготовки и последующего удаления органического растворителя и универсальную платформу для решения задач сбора данных электрохимической системы и управления в виртуально-ориентированной среде графического программирования, обеспечивающую высокую скорость передачи, регистрации и обработки данных электрохимической ячейки.

Предложенная система сочетает в себе низкую стоимость анализа (1-15 \$), возможность обнаружения токсиканта на уровне нг/кг, с диапазоном определяемых концентраций не менее двух порядков величины и продолжительностью анализа не более одного часа. Обслуживание системы не требует наличия квалифицированного персонала (достаточно 1-3 часов подготовки) и сложной пробоподготовки. Систему можно использовать в составе передвижной лаборатории (на автомобиле).

## **ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТНОГО МЫЛА**

**Демьянцева Е.Ю., Смирнова О.В., Анферова М.С.**

*ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный  
технологический университет растительных полимеров»,  
198095, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д.4;  
[demyantseva@mail.ru](mailto:demyantseva@mail.ru)*

В настоящее время задачей повышения эффективности целлюлозно-бумажного производства является комплексное использование вторичных продуктов от варки целлюлозы. Черный щелок содержит ряд ценных веществ, таких как сульфатный лигнин и сульфатное мыло, имеющих довольно широкое применение в самых различных отраслях промышленности. Основные недостатки технологических решений выделения данных компонентов, существующие на данный момент, заключается в высокой энергоемкости процессов выпаривания, а также снижении качества получаемых продуктов.

Неполное выделение сульфатного мыла обусловлено двумя основными факторами: особенностью его коллоидно-химической характеристики и несовершенством аппаратного оформления процесса. Растворы мыл обладают полидисперсностью. В щелоке остается молекулярно растворенное мыло, коллоидные частицы и мелкие нейтральные мицеллы. Для сокращения потерь мыла необходимо извлекать

не только грубодисперсные, но и молекулярно- и коллоидно-растворенные частицы. В работе была исследована агрегативная и седиментационная устойчивость растворов сульфатного мыла в присутствии различных электролитов, полиэлектролита и поверхностно-активных веществ. Было показано, что в присутствии ПАВ образуются более крупные мицеллы мыла. Их молекулярная масса в 3-4 раза превышает мицеллярную массу мыл в водном растворе без реагента, что и способствует улучшению выделения сульфатного мыла из раствора.

## **СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ ВЫДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА**

**Демьянцева Е.Ю., Смирнова О.В., Михайлов Д.В.**

*ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров»,  
198095, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д.4;  
[demyantseva@mail.ru](mailto:demyantseva@mail.ru)*

В настоящее время для регенерации химикатов после сульфатной варки используются содорегенерационные котлы (СРК), в которых органическая часть черного щелока сгорает, а минеральную часть используют для получения активного гидроксида натрия. Данная технология является энергетически невыгодной из-за расхода большого количества тепла на стадии СРК. Для снижения расходов тепла требуется, как можно более полно выделить органическую часть черного щелока на предварительной стадии. Основную часть органических веществ отработанных щелоков, составляя до 50 % от их массы, представляет собой сульфатный лигнин, который является продуктом деструкции природного лигнина древесины в условиях сульфатной варки, выделяемым из черного щелока путем осаждения кислотами. При выделении щелочного лигнина практическое значение имеют углекислотный и сернокислотный методы. При использовании углекислотного метода можно выделить около 60% лигнина. рН раствора снижается до 8,0-8,5, что является преимуществом этого метода,

т.к. на нейтрализацию требуется меньший расход химикатов. Недостатком углекислотного метода является плохая фильтруемость осадка. При применении сернокислотного метода выход лигнина значительно больше и может составлять 90%, при этом рН среды значительно снижается до 2-4. В работе был исследован комбинированный способ выделения сульфатного лигнина, который состоит из последовательного осаждения лигнина углекислотой до рН 8-10, а затем обработки полученного осадка серной кислотой до рН 2-3, который легко фильтруется и промывается.

## **ВЛИЯНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ОБРАБОТКИ И ПАВ НА ОСТАТОЧНУЮ СМОЛИСТОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ**

**Демьянцева Е.Ю., Смирнова О.В., Солодуха Н.В.,  
Сопнева Л.А., Копнина Р.А.**

*ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный  
технологический университет растительных полимеров»,  
198095, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д.4;  
[demyantseva@mail.ru](mailto:demyantseva@mail.ru)*

В работе исследовано влияние фермента липазы разных производителей на остаточную смолистую волокнистых полуфабрикатов. Были исследованы сульфитная хвойная целлюлоза, сульфатная листовая целлюлоза и композиция для производства газетной бумаги, состоящая преимущественно из древесной массы. Результаты сравнительного анализа действия липазы на волокнистые полуфабрикаты показывают, что обработка липазой приводит к значительному снижению смолы в композиционном полуфабрикате по сравнению с сульфатной и сульфитной целлюлозами. Это связано с наибольшей доступностью компонентов смолы в механических массах и более низкой сорбционной способностью полуфабрикатов высокого выхода. Обнаружено более эффективное влияние липазы на смолу сульфитной целлюлозы по сравнению с сульфатной.

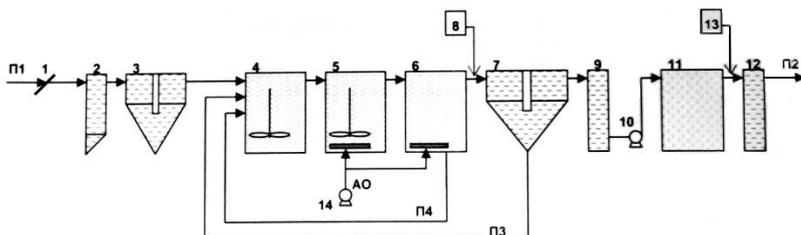
В работе исследовано совместное влияние липазы и ПАВ на остаточную смолистость сульфатной лиственной целлюлозы. Выявлена плохая совместимость липазы с ПАВ, применяемыми в настоящее время в производстве сульфатной лиственной целлюлозы для снижения смоляных затруднений. Таким образом, для снижения содержания смолы в целлюлозных волокнистых полуфабрикатах может быть предложен фермент липаза, разрушающий жиры и ограничивающий таким образом возможность отложения вредной смолы.

## РЕКОНСТРУКЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГУП «БОС» г. НОВОЧЕБОКСАРСКА

Егорова К.Г., Липин К.В.

ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», 428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр. 15; [kotyonok\\_85@mail.ru](mailto:kotyonok_85@mail.ru)

Предлагается технологическая схема очистки сточных вод, отвечающая современным требованиям, предъявляемым к очищенным сточным водам, сбрасываемым в поверхностные водные объекты. Технологическая схема очистки сточных вод включает в себя следующие этапы (рис. 1): механическая очистка, биологическая очистка (включая сооружения нитрификации-денитрификации), доочистка, реагентная обработка, обеззараживание, обработка осадков.



**Рис. 1 - Рекомендуемая технологическая схема очистки**

Потоки: П1 – Исходная сточная вода; П2 – Очищенная сточная вода; П3 – рециркулирующий активный ил; П4 – Рециркулирующая иловая смесь; АО –

воздуховоды. Сооружения: 1 – Решетка; 2 – Песколовка; 3 – Первичный отстойник; 4 – Анаэробная зона; 5 – Зона переменной аэрации; 6 – Аэробная зона; 7 – Вторичный отстойник; 8 – Реагентное хозяйство удаления фосфатов; 9 – Входная камера фильтров доочистки; 10 – Насос подачи биологически очищенных вод на доочистку; 11 – «Сухой» фильтр; 12 – Контактная камера; 13 – Реагентное хозяйство для обеззараживания; 14 – Воздуходувка.

Исходная сточная вода по трубопроводу П1 подается на очистную станцию и последовательно проходит сооружения механической очистки (решетки 1, песколовки 2, первичные отстойники 3). Осветленная сточная вода поступает на сооружения биологической очистки. Здесь осветленная вода смешивается с возвратным активным илом, поступающим из вторичных отстойников 7 по трубопроводу П4. Затем иловая смесь поступает в зону переменной аэрации 5 и далее – в аэробную зону 6. В зоне 5 предусмотрена как подача воздуха, так и механическое перемешивание с целью регулирования биологического процесса в зависимости от изменяющихся концентраций органических веществ и аммонийного азота в исходной сточной воде. В анаэробную зону 4 также подается дополнительный рециркулирующий поток иловой смеси, отбираемый в конце нитрификатора 6. В аэробную зону подается воздух по воздуховоду АО от воздуходувки 14. В анаэробной зоне предусматривается механическое (перемешивающими устройствами) и гидравлическое перемешивание иловой смеси. Разделение иловой смеси осуществляется во вторичных отстойниках 7. Из вторичных отстойников сточная вода насосами 10 подается на фильтры доочистки 11. Для удаления соединений фосфора вводится раствор реагента, приготовление которого осуществляется в реагентном хозяйстве 8. Фильтрованная вода отводится из фильтров доочистки и направляется на обеззараживание в контактные резервуары 12, перед которыми подается раствор обеззараживающего агента 13.

Предлагаемая реконструкция стадии биологической очистки путем обеспечения процессов нитрификации-денитрификации и дефосфотации организацией рециркуляции активного ила по «карусельному типу» позволит повысить эффективность удаления аммония солевого и фосфатов до 95 – 99 % при

ограничении (не выше ПДК) уровня нитратов и нитритов, образующихся в ходе окисления солей аммония при биологической очистке.

[1] Обследование второго потока биологических очистных сооружений ГУП «БОС» Минстроя Чувашии производительностью 220 тыс. м<sup>3</sup>/сут ООО «Инвестиционно-технический альянс». Отчет. – М., 2010 г.

## **ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЕ СЕРНОКИСЛОТНЫХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕЗЕРВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ**

**Жаринов И.В., Борисенко А.С.**

*Дзержинский политехнический институт (филиал) ФГБОУ  
ВПО Нижегородский государственный технический  
университет имени Р.Е. Алексеева» 606026, г. Дзержинск  
Нижегородской области, ул. Гайдара, 49;  
sekretar@dfngtu.nnov.ru*

В настоящее время процесс терморазложения отработанных сернокислотных растворов (ОСР), содержащих, кроме воды, 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и до 12% органических примесей с использованием природного газа, серы или сероводорода достаточно хорошо изучен [1], однако имеющаяся тенденция сокращения естественных запасов этих сырья приводит к необходимости изучения возможности использования в качестве резервного вида топлива (мазут М-100). Наибольший интерес представляют процессы сжигания топлива и разложения ОСР, совмещенные в одном аппарате циклонного типа.

Исследовано влияние избытка воздуха ( $\beta$ ), подаваемого на сжигание топлива, на степень разложения кислоты и содержание сажистых частиц в отходящих газах при температуре 900°С и времени пребывания газа в печи 0,8с. Установлено, что при  $\beta \approx 0,5-0,65$  степень разложения кислоты составляет 98-99%, однако в отходящих газах содержится значительное количество сажистых частиц (до 15мг/л). При увеличении  $\beta$  до 1,1 степень разложения падает до 96%, однако содержание сажи в отходящих газах не превышает 1 мг/л.

Оптимальным является  $\beta=1,05-1,06$ , т.к. в данном интервале достаточно велика степень разложения, а содержание сажи не превышает 1 мг/л, в то же время не происходит разбавления  $\text{SO}_2$ -содержащего газа балластным азотом.

[1] К.М. Дюмаев, Э.И. Эльберт, В.С. Сушев, В.С. Перфильев. Регенерация отработанных серноокислотных растворов. // М., Химия, 1987, 112с.

## **ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ОГОРОДНЫХ РАСТЕНИЯХ**

**Зайцева М.В., Сотников Б.А., Карташов Г.В., Воржев В.Ф.**

*ФГБОУ ВПО Елецкий государственный университет им.  
И.А.Бунина; 399770, Россия, г. Елец, ул.Октябрьская д.139 кв.3  
[zai.z.maria@yandex.ru](mailto:zai.z.maria@yandex.ru)*

Цель работы состояла в изучении фитотоксичности почвы, загрязненной соединениями свинца и кадмия. В качестве тест объектов выбраны лук Шалот сорта «Семейный» и салат в связи с простой выращивания и малым периодом вегетационных циклов.

Исследования проводили в лабораторных условиях. В пластмассовые емкости с почвой высаживали луковицы лука и рассаду салата. В первой серии опытов после укоренения рассады ее 2-3 раза поливали водным раствором нитрата свинца, чтобы содержание свинца в почве достигло 0,5; 1; 2; 3; 5; 8 и 10 ПДК<sub>н</sub> (ПДК<sub>н</sub> = 30мг/кг). Для уменьшения влияния нитрат – ионов на результаты эксперимента контрольную пробу поливали водным раствором  $\text{NaNO}_3$ , чтобы их содержание в почве было таким же, как при внесении с нитратом кадмия (10 ПДК<sub>н</sub> ). Во второй серии опытов рассаду лукович и салата поливали раствором нитрата кадмия, чтобы содержание кадмия в почве достигло 0,5; 1; 2; 3; 5; 8 и 10 ПДК<sub>н</sub> (ПДК<sub>н</sub> = 0,5 мг/кг). В третьей серии опытов полив проводили раствором, содержащим нитраты свинца и кадмия. После полива содержание в почве достигало 0,5; 1; 2; 3 и 5 ПДК<sub>н</sub> каждого из металлов.

Проводили фенологические наблюдения, фиксируя изменения в растениях, выращиваемых на загрязненной почве.

Через два месяца лук и салат выкапывали, с корней удаляли землю и взвешивали как все растения в целом в сыром виде, так и по отдельности лук, перо, корни, а также после высушивания, отделяли корни и взвешивали по отдельности перо, корни, луковицы. После измельчения навеску воздушно-сухой массы лука пера, корней, луковицы, салата подвергали «мокрому» озолению и в полученном растворе определяли концентрацию металла атомно-абсорбционным методом на спектрометре «Спектр – 5». Аналогично определяли валовое содержание ТМ в почве. Подвижные формы ТМ в почве, доступные растению, определяли атомно-абсорбционным методом в экстракционном растворе, полученном обработкой навески почвы ацетатно-аммонийным буферным раствором с  $\text{pH} = 4,8$ .

Устойчивость растений к воздействию ТМ можно охарактеризовать фитотоксическим эффектом по убыли или приросту биомассы относительно контрольного растения. Оказалось, что кадмий вызывает угнетение развития корней лука в диапазоне 0,5 до 10 ПДК Cd, свинец в интервале 3÷10 ПДК Pb; Луковица угнетается в интервале 2÷10 ПДК Cd, а по Pb свыше 9 ПДК Pb, а в интервалах 0,5÷2 ПДК Cd, 0,5÷9 ПДК Pb идет стимулирование развития луковицы; развитие пера лука угнетается от 9 ПДК и по кадмию и по свинцу.

Из данных по фитотоксическому эффекту следует, что при совместном присутствии ТМ, наблюдается угнетение развития корневой системы лука во всем интервале ПДК, луковица и перо не угнетаются, а в интервале 0,5÷2 ПДК наблюдается стимулирование их развития. Степень извлечения Pb и Cd при их совместном присутствии очень мала и лук, в целом, практически не поглощает ТМ, т.к. коэффициенты биологического накопления очень малы, за исключением накопления Cd в корнях. Совместное присутствие Pb и Cd не вызывает замедление и угнетение вегетационного процесса. Лук Шалот обладает важной биологической особенностью (персистентностью), т.е. способностью противостоять поступлению в наземную часть растения (перо), в луковицу (подземную часть) токсичных веществ за счет их частичной иммобилизации в корневой системе, понижения проницаемости мембран клетки, удаления ТМ из метаболических процессов при

совместном присутствии свинца и кадмия. В индивидуальных растворах свинец не поглощается луковицей, пером, накапливается в корневой системе, а Cd аккумулируется во всех частях растения.

## **НОВАЯ ЭКОКРИМИНАЛИСТИЧЕСКАЯ И ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНАЯ МЕТОДИКА ИДЕНТИФИКАЦИИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ**

**Ивахнюк С.Г.**

*Экспертно-криминалистический центр ГУ МВД России по г.  
Санкт-Петербургу и Ленинградской области, 198097, Россия, г.  
Санкт-Петербург, ул. Трефолева, д. 42; sgi78@mail.ru*

Нефтяные загрязнения наносят окружающей среде и человеку значительный ущерб [1]. Установить конкретных виновников нефтяных загрязнений не всегда возможно даже тогда, когда имеется всего два потенциальных источника загрязнения (например, два нефтяных танкера в порту). Более того, иногда в случае очевидного источника нефтяного загрязнения трудно доказать его причастность, особенно если пробы отобраны с большим запозданием и уже успели пройти процессы трансформации некоторых классов нефтяных углеводородов [2].

Экспериментально апробирована, аттестована и предложена для практического использования природоохранными органами методика выполнения измерений (МВИ) для контроля тяжелых металлов в акваториях морского шельфа, основанная на модернизированном аналитическом методе индуктивно-связанной плазмы с оптической электронной регистрацией.

Предложено использовать разработанную МВИ, как экокриминалистическую для идентификации морских нефтяных скважин-загрязнителей и геологоразведочную для поиска нефтяных месторождений на основе выявления синхронного во времени и параллельного превышения в придонной воде в 3 - 10 и более раз соотношений концентраций V и Ni над фоновыми.

Разработанная МВИ позволяет идентифицировать виновника загрязнения с точностью до скважины соответствующего нефтяного месторождения или конкретного нефтеперерабатывающего завода, а также открывает новые возможности для поиска местонахождений нефтеносных залежей на морском шельфе.

[1] Гумеров Р.С., Абзалов Р.З., Мамлеев Р.А. Борьба с нефтяными загрязнениями окружающей среды. Обзорная информация/Нефтяная промышленность. Борьба с коррозией и защита окружающей среды. - М.: ВНИИОЭНГ, 1987, вып.6. - 55 с.

[2] Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. М.: Химия, 1989. - 368 с.

## **ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОГИПСА В КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТИ**

**Игленкова М.Г., Родина А.А., Решетов В.А.**

*ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», 410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83; [igla-8@mail.ru](mailto:igla-8@mail.ru)*

Фосфогипс, являясь крупнотоннажным отходом производства экстракционной фосфорной кислоты методом сернокислотного разложения апатитового концентрата, оказывает серьезное влияние на экологию территорий, рядом с которыми располагаются полигоны по хранению данного отхода. По данным на 2010 г в полигонах уже скопилось более 140 млн.т [1]. Поэтому переработка фосфогипса в России одна из основных задач.

Данная работа является продолжением начатых исследований по поиску оптимальных условий получения композиционных материалов на основе фосфогипса [2].

В качестве объекта исследований был выбран фосфогипс производства ООО «Балаковские минеральные удобрения». Для исследований брался фосфогипс, который долгое время пролежал на полигонах временного хранения. Исходный фосфогипс предварительно был нейтрализован «известковым молоком», отожжен при 1000°C, дополнительно измельчен.

К обработанному фосфогипсу вводились добавки с целью выявить их влияние на время схватывания образцов, а так же влияние добавок на физико-механические свойства получаемых композиционных материалов. В качестве добавок нами были выбраны белый цемент (в качестве добавок влияющие на физико-механические свойства образца), сульфат натрия, известь (в качестве активаторов твердения). Испытания проводили согласно ГОСТ 23789-79 через 28 суток нормального хранения.

Образцы, полученные из фосфогипса, обожженного при 1000°C, без применения добавок имеют время начала схватывания 23 часа, прочность при сжатии 8,5 кгс/см<sup>2</sup>. При применении добавок сульфата натрия и извести время начала схватывания образцов сократилось до 1,5 часов и 3 часов, соответственно.

Влияние добавок на прочностные свойства полученных композиционных материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1

**Прочность композиционных образцов на основе фосфогипса, обожженного при 1000°C, и различных добавок.**

№ образца	Массовая доля добавок в композите, %				Прочность при сжатии кгс/см <sup>2</sup>
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaO	Фосфогипс отожженный	белый цемент	
1	1	-	100	0	8,5
2	1	-	85	15	193
3	1	-	75	25	329
4	2	-	100	0	21,2
5	2	-	85	15	113
6	2	-	75	25	79
7	-	5	100	0	10
8	-	5	85	15	127
9	-	5	75	25	156
10	-	10	100	0	7,1
11	-	10	85	15	11,3
12	-	10	75	25	24,1

Как видно из таблицы 1 увеличение массовой доли вводимого сульфат натрия положительно влияет на формирование более прочного композиционного материала в отсутствии белого цемента. Известь же, напротив, снижает прочность образцов так же в отсутствии белого цемента.

В тоже время, при использовании белого цемента в качестве добавки, наблюдается возрастание прочности композитов при сжатии с увеличением массовой доли цемента, а с увеличением массовой доли сульфата натрия и извести прочность, напротив, падает.

[1] А.А. Мольков, Ю.И. Дергунов, В.П. //Известия Челябинского научного центра. Промышленная экология и безопасность жизнедеятельности, 2006, вып. 4 (34), С. 59-63.

[2] М.Г. Игленкова, А.А. Родина, В.А. Решетов, С.Б. Ромаденкина//Изв. Саратовского университета. Новая серия, Сер.: Химия. Биология. Экология, 2012, Вып. 2., Т1, С. 60-61.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКОТОКСИНОВ В КОРМАХ И ЗЕРНЕ ПРИ СОВМЕСТНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДА QUEENERS И ДИСПЕРСИОННОЙ ЖИДКОСТНО- ЖИДКОСТНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ**

**Карасева Н.М.**

*«Владимирский государственный университет имени  
Александра Григорьевича и Николая Григорьевича  
Столетовых», 600000, Россия, г. Владимир, ул. Горького, 86;  
ФГБУ «Федеральный центр охраны здоровья животных»,  
600901, Россия, г. Владимир, мкр. Юрьевец; [gaaday@mail.ru](mailto:gaaday@mail.ru)*

На данный момент известно свыше 250 различных микроскопических плесневелых грибов, встречающихся на продуктах растительного происхождения. При благоприятных условиях они активно произрастают и выделяют вторичные продукты жизнедеятельности – микотоксины. Данные токсины являются одними из наиболее потенциально опасных экотоксикантов.

Микотоксины могут загрязнять сельскохозяйственные культуры, как во время роста растений в поле, так и при не правильном их хранении в хранилищах. Данные соединения могут вызывать тяжелые заболевания человека и животных – микотоксикозы, оказывать канцерогенное, тератогенное, иммунодепрессивное, мутагенное и другие действия на организм.

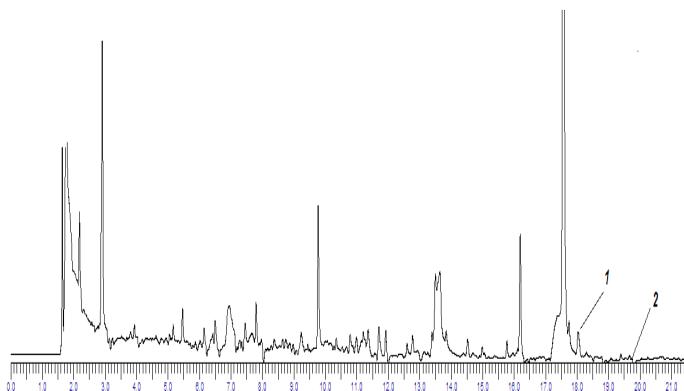
Микотоксины обладают достаточно высокой молекулярной массой и характеризуются сложной органической матрицей. Выделяют несколько классов микотоксинов, трихотеценовые микотоксины являются одними из наиболее широко распространенных и опасных токсинов.

Анализ таких веществ является достаточно сложной и трудоемкой задачей.

В данной работе показана возможность определения трихотеценовых микотоксинов методом газо-жидкостной хроматографии с детектором по электронному захвату в зерне и кормах с применением дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции их из экстрактов, полученных по методу QuEChERS.

Разработана методика определения токсина Т-2, НТ-2 (рис.) в зерне и комбикормах. Данный способ определения является простым и быстрым при анализе микотоксинов. Диапазон определяемых концентраций методом газожидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов составляет 0,03-3 мг/кг. Микотоксины из образцов экстрагировали ацетонитрилом, экстракты очищали по методу QuEChERS. Производные целевых компонентов с трифторуксусным ангидридом получали одновременно с дополнительной очисткой и концентрированием экстракта дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией (ДЖЖМЭ). Относительное стандартное отклонение результатов анализа по данной методике не превышает 0,08. Продолжительность анализа составляет 1 ч.

Совместное использование пробоподготовки по QuEChERS и ДЖЖМЭ, позволило повысить эффективность определения трихотеценовых микотоксинов и способствовало упрощению и сокращению времени приготовления образцов по сравнению с традиционными методами пробоподготовки.



Время, мин

**Рис. Хроматограмма экстракта комбикорма при использовании QuEChERS в сочетании ДЖЖМЭ и дериватизации: 1 - НТ-2, 2 - Т-2**

## **ПЕНОПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГРУНТОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОТ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ**

**Кахраманов Н.Т., Гаджиева Р.Ш.**

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева  
НАН Азербайджана, AZ 1025, г. Баку пр. Ходжалы, 30,  
[najaf1946@rambler.ru](mailto:najaf1946@rambler.ru)*

Аварийные разливы, в процессе - добычи, хранения, переработки и транспортировки нефти по нефтемагистральным трубам или авто- и железнодорожными цистернами, способствуют серьезному загрязнению окружающей среды, в результате которых возникают довольно опасные ситуации на уровне экологической катастрофы. Существуют несколько наиболее эффективных методов, которые позволяют с максимальным приближением решить проблему с очисткой нефтезагрязненных участков. К ним относятся: механические, физико-химические и биологические методы очистки. Выбор метода зависит от рельефа местности, масштаба аварии и степени старения нефти (выветривания). Среди механических методов все большее внимание уделяется очистке почвы в

специальных мешалках в горячей воде с применением различных эмульгаторов. Биологические методы очистки грунта хороши на завершающей стадии очистки, когда содержание остаточной нефти в грунте после промывки представляется возможным удалить только с помощью нефтеокисляющих штаммов.

За последние годы все большее внимание исследователей различных стран стали привлекать исследования, направленные на использование сорбентов для очистки нефти с грунтовой поверхности. В связи с этим в данной работе основное внимание уделяется исследованию новых типов пенополимерных сорбентов, полученных на основе смеси поливинилхлорида с нитрильным каучуком. Использование подобных пенополимерных сорбентов имеет свои очевидные преимущества, и заключаются они в следующем: сочетание высокой сорбционной емкости и селективности сорбции по нефти и нефтепродуктам, способность к многократному отжиму и регенерации, удобство в использовании в труднодоступных местах. В процессе экспериментальных исследований нами было установлено влияние объемной массы (кажущейся плотности) сорбентов, соотношения компонентов смеси и размера пор в пенополимерном сорбенте на кинетическую закономерность изменения процесса сорбции нефти и нефтепродуктов. Максимальная сорбционная емкость по нефти на поверхности грунта составила 18.8 кг/кг на сорбентах с минимальной объемной массой 25-65 кг/м<sup>3</sup>. Сорбенты с объемной массой, равной 250-360 кг/м<sup>3</sup>, лучше сорбируют нефтяные масла (компрессорное и трансформаторное масла), дизельное топливо максимальную сорбционную емкость 9.0кг/кг имеет на сорбентах с объемной массой 400-500 кг/м<sup>3</sup>.

Сорбенты можно использовать в виде крошки или матов. В том случае, когда сорбенты используются в виде крошки размером 5-10 мм, то их упаковывают в специальные дырчатые мешки из полипропилена или полиэтилена. Мешки, заполненные крошками, укладывают на поверхность почвы с лужами нефти. Через 2 часа после сорбции мешки с сорбентами направляют на центрифугирование и отделение от нефти. После 20-ти кратной регенерации сорбенты теряют свою сорбционную

способность на 30-35%, что является свидетельством довольно высокой их эффективности использования.

Наличие гидрофобизатора в составе сорбента способствует проявлению высокой селективности по нефти и нефтепродуктам. Содержание воды в составе сорбированной нефти не превышает 3-5%, особенно в процессе сорбции на заболоченных участках.

Исследовано влияние температуры среды и размера пор сорбента на кинетическую закономерность сорбции нефти. Высокая скорость и сорбционная емкость достигается на сорбентах с размером пор в пределах 0.8-1.1 мкм. С уменьшением размера пор скорость сорбции и сорбционная емкость по нефти падает и возрастает по нефтяным маслам, автобензину и дизельному топливу.

## **РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ КОМПЛЕКСНОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ВОДНОЙ СРЕДЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОВРЕМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ**

**<sup>а,б</sup>Кекелидзе Н. П., <sup>а</sup>Джахуташвили Т. В., <sup>а</sup>Тулашвили Е. В.,  
<sup>а</sup>Элизбарашвили М. Э., <sup>а</sup>Кекелидзе Д. Г., <sup>а</sup>Мцаришвили Л.  
А., <sup>а</sup>Цотадзе Г. М., <sup>а</sup>Чхаидзе М. А., <sup>а</sup>Квирквелия Б.В.**

*<sup>а</sup>Тбилисский Государственный Университет им. Ив.  
Джавахишвили, 0128, Грузия, Тбилиси, пр. Чавчавадзе 1,  
[nodar.kekelidze@tsu.ge](mailto:nodar.kekelidze@tsu.ge)*

*<sup>б</sup>Институт металлургии им Ф. Тавадзе, 0160, Грузия, Тбилиси,  
ул. Казбеки 15.*

Исследование водных параметров с применением новейшей аппаратуры и современных методов является предметом постоянного внимания ученых во многих странах мира, в том числе, и в Грузии.

За последнее десятилетие, в рамках нескольких проектов, в частности, по научной программе НАТО (“Science for Peace”), Грузинского национального научного фонда и т.д., было проведено изучение некоторых крупных водных объектов в Восточной (бассейн реки Куры) и Западной (причерноморская

курортная зона Уреки-Шекветили) Грузии с применением новейшей аппаратуры и соответствующего программного обеспечения, в частности, атомно-абсорбционного спектрометра PerkinElmer AAnalyst 800, спектрофотометрического и титриметрического лабораторного комплекта DREL/2400, хромато-масспектрометра TRACE DSQ, полупроводникового (HpGe) гамма-спектрометра GC2020, детектора радона RAD7 и др.

В рамках этих работ, на базе методов EPA, ISO и др., были разработаны стандартные операционные процедуры (SOP), а также программы контроля и обеспечения качества измерения (QAPrP и QA/QC) различных параметров воды, в частности:

- physicochemical characteristics: specific conductivity, total dissolved solids (TDS), salinity, pH, temperature, dissolved oxygen, acidity, alkalinity, hardness, etc.;
- main ions and biogenic substances:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , Total P, Total N, Total C;
- heavy metals: Cu, Mo, Pb, Zn, Ag, Co, Cr, Ni, Mn, Cd, etc.;
- radionuclides:  $^{40}\text{K}$ ,  $^{208}\text{Tl}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{B}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ac}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{234\text{m}}\text{Pa}$ ,  $^{235}\text{U}$ , etc.;
- radon and thoron:  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{220}\text{Rn}$ ;
- persistent organic pollutants (POPs):
  - pesticides: Aldrin, Chlordane, DDT, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Hexachlorobenzene, Mirex and Toxaphene (9 pesticides);
  - industrial chemicals: PCBs (Polychlorinated Biphenyls);

В течение ряда лет, с использованием разработанной методологии, эти параметры были определены в водах реки Куры, а также в реках причерноморской курортной зоны Уреки-Шекветили: Натанеби и Супса, морской и питьевой воды. На основе полученных результатов была сформирована база данных, которая была использована в ряде других международных и региональных проектах.

[1] Елизбарашвили М.Э, Кекелидзе Н.П. и др. Международная конференция. Устойчивое развитие и охрана окружающей среды, 2010, Труды, стр. 324-327, Грузия.

- [2] Бекошвили Н.Р, Кекелидзе Н.П, Кекелидзе Д.Г. и др. Международная конференция-Устойчивое развитие и охрана окружающей среды. 2010, Труды, стр. 308-311, Грузия.
- [3] Мцаришвили Л.А, Елизбарашвили М.Э. и др. Международная конференция. Устойчивое развитие и охрана окружающей среды. 2010, Труды, стр. 356-358, Грузия.
- [4] Цинцадзе Т.Г, Кекелидзе Н.П. и др. Международная конференция. Устойчивое развитие и охрана окружающей среды. 2010, Труды, стр. 359-362, Грузия.
- [5] Елизбарашвили М.Э, Кекелидзе Н.П, Билашвили К. и др. Химический журнал Грузии. ISSN1512-0686, Vol. 10, №4, 2010, стр. 104-105, Грузия.

## ОЧИСТКА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

**Ким П.П., Пастухова Г.В., Перетрутов А.А., Комаров В.А.**

*ФГБОУ ВПО Дзержинский политехнический институт НГТУ  
имени Р.Е.Алексеева, 606026, Россия, г.Дзержинск, ул.Гайдара,  
49; [lab202@dfngtu.nnov.ru](mailto:lab202@dfngtu.nnov.ru)*

В производстве высокоэнергетических веществ возвращение отработанной серной кислоты (ОСК) возможно после её денитрации и концентрирования. Глубокая денитрация, обеспечивающая требуемую степень очистки ОСК, возможна при добавке различных денитрирующих агентов, восстанавливающих соединения азота. Термодинамический анализ взаимодействия оксида азота (III) и азотной кислоты с гидроксиламинсульфатом показал, что предпочтительнее протекание реакций с восстановлением соединений азота до  $N_2$  и  $CO_2$  ( $-\Delta G_{298}^0 = 2174$  Кдж/моль  $N_2O_3$  и  $1707$  Кдж/моль  $HNO_3$ ).

При  $80^{\circ}C$  степень денитрации 70 %-ой серной кислоты, содержащей сотые доли соединения азота, при использовании гидроксиламинсульфата составляет за 20 мин более 99,9% (остаточное содержание менее 0,0001%). Гидроксиламинсульфат достаточно активно денитрирует и концентрированную кислоту. Купоросное масло, содержащее по 0,05%  $HNO_3$  и  $N_2O_3$ , при  $20^{\circ}C$  и продолжительности процесса 360 мин очищается от них соответственно до  $0,5 \cdot 10^{-4}$  и  $0,2 \cdot 10^{-4}$  % (суммарное содержание в

пересчете на  $N_2O_3$  составляет  $0,36 \cdot 10^{-4} \%$ ). При  $100^\circ C$  за 60 мин остаточное содержание составляет  $(0,35 \text{ и } 0,5) \cdot 10^{-4} \%$ . ( $0,71 \cdot 10^{-4}$ ).

Повышение температуры до  $150^\circ C$  позволяет за 30 мин снизить до  $(0,27 \text{ и } 0,2) \cdot 10^{-4}$ , ( $0,26 \cdot 10^{-4} \%$   $N_2O_3$ ), а за 60 мин достигнуть 100%-ой степени очистки. Опыты подтвердили результаты термодинамического анализа. Хроматографическим анализом газовой фазы установлено, что основным продуктом взаимодействия гидроксиламинсульфата с соединениями азота является элементный азот. Таким образом, используя гидроксиламинсульфат, можно получить улучшенную серную кислоту, удовлетворяющую ГОСТу 2184-77

## ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ МЕДИ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

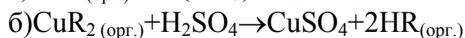
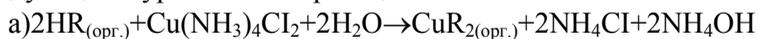
**Кондратьева Е.С., Губин А.Ф., Колесников В.А.**

*Российский химико-технологический университет им.  
Д.И.Менделеева, 125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., 9,  
[kondratevae@gmail.com](mailto:kondratevae@gmail.com)*

Переработка отходов производств сопряжена с необходимостью решения природоохранных, экономических и технологических проблем, поскольку эти отходы можно рассматривать как источники вторичного сырья.

Для извлечения меди из металлосодержащих отходов все большее значение приобретает гидрометаллургическая технология, когда на первой стадии проводится растворение (выщелачивание) металла аммиачными растворами, которые дешевы, недефицитны, обладают селективностью в отношении отдельных цветных металлов и железа. Для последующего выделения меди актуально применение жидкостной экстракции с последующим электроосаждением металла в виде катодного осадка.

Процесс экстракции – реэкстракции описывается следующими уравнениями реакций:



В работе применен оригинальный экстрагент ДХ-510А, относящийся к классу  $\beta$ -дикетонов. Исследования показали, что данный экстрагент обладает высокой селективностью для извлечения ионов меди из медно-аммиачных растворов и хорошими кинетическими характеристиками образования и разрушения металлоорганического комплекса. Проведенные исследования были завершены разработкой установки, в которой использованы экстракционные аппараты центробежного типа. Проведены опытно-промышленные испытания, которые обеспечили возможность получения до 2 кг катодной меди в час из медьсодержащих отходов.

## **ФТОРИДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНОВОГО ПОРОШКА**

**Коровянский А.В., Сачков В.И., Жиганов А.Н.**

*ФГАОУ ВПО «Северский технологический институт-  
Национальный исследовательский ядерный университет  
«МИФИ», 636036, Россия, Томская область, г. Северск,  
пр.Коммунистический, [kantonv@mail.ru](mailto:kantonv@mail.ru)*

Титан и его сплавы обладают великолепными механическими свойствами, непревзойденной коррозионной стойкостью и имеют большой потенциал применения в различных областях промышленности. Однако его потребление сильно ограничено из-за высокой стоимости металлического титана.

Нами предложена технологическая схема получения порошков титана электролитическим разложением тетрафторида титана в расплаве фторидов щелочных металлов. На первом этапе диоксид титана переводится в тетрафторид прямым фторированием элементарным фтором при температуре  $\sim 350$  °С. На втором этапе производится плавление электролита и его последующее насыщение тетрафторидом титана. В качестве электролита была выбрана низкоплавкая эвтектическая смесь LiF – KF – NaF ( $t_{пл}=472$  °С). Затем проводится процесс электролиза. На завершающем этапе полученный титан

удаляется с катода и отправляется на дальнейшую переработку. Выделяющийся в процессе электролиза фтор отправляется в узел газоочистки на регенерацию и затем возвращается в цикл.

Применение электролитического способа получения титана позволяет снизить его стоимость за счет исключения из технологической схемы применения металла-восстановителя и стадии его регенерации. К тому же данная схема является замкнутой и экологически безопасной. Гибкая технологическая схема дает возможность применения различного титансодержащего сырья.

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».*

## **НАУКА И ОБРАЗОВАНИЕ КАК ТРАНСФЕР ТЕХНОЛОГИЙ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ**

**Короткий В.П.<sup>1</sup>, Рыжов В.А.<sup>1</sup>, Рошин В.И.<sup>2</sup>, Богданович  
Н.И.<sup>3</sup>, Прытков Ю.Н.<sup>4</sup>, Рыжова Е.С.<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>*ООО НТЦ «Химинвест», 603001, Россия, Нижегородская  
область, Нижний Новгород,*

*Нижне-Волжская набережная, 6/1; [himinvest@sandy.ru](mailto:himinvest@sandy.ru)*

<sup>2</sup>*ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный  
университет имени С.М. Кирова», 194021, Россия, г. Санкт-  
Петербург, Институтский пер., д.5.*

<sup>3</sup>*Северный (Арктический) федеральный университет имени  
М.В. Ломоносова,  
163002, Россия, г. Архангельск, Набережная  
Северной Двины, 17*

<sup>4</sup>*ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет  
имени Н.П. Огарева»,  
430005, Россия, Республика Мордовия, г. Саранск, ул.  
Большевикская, д. 68*

<sup>5</sup>*Нижегородский институт технологий и управления (филиал)  
ФГБОУ ВПО "Московский государственный университет  
технологий и управления им. К.Г. Разумовского",  
603041, Россия, Нижний Новгород, ул. Спутник, 11 А.*

Лес – ценный возобновляемый природный ресурс, являющийся колоссальным источником сырья. Леса играют ключевую роль в поддержании экологического равновесия и устойчивого развития всего живого. Можно считать, что сырьевая база биомассы леса практически неисчерпаема, необходимо только правильно охранять и оберегать ее, проводить мероприятия по восстановлению и, главное, грамотно использовать лесные ресурсы.

Одним из важнейших направлений развития современной науки, отвечающих потребностям XXI века, является создание научных основ новых инновационных технологий производства химических продуктов, материалов и энергии из возобновляемых источников с целью достижения долгосрочного развития глобальной экономики и решения насущных проблем. В этом плане особую актуальность приобрели исследования, направленные на вовлечение в оборот колоссальных ресурсов биомассы растений.

В соответствии с принципами «зеленой химии» переработка растительного сырья, как естественного произрастания, так и генетически модифицированных форм требует реализации новых подходов и методов, обеспечивающих полную глубокую переработку древесины, комплексное и экономически эффективное использование исходного сырья.

Для развития данного направления в России нужна не только разработка инновационных технологий, приобретение и изготовление оборудования, поддержка государства, одновременно необходимо воспитание и подготовка кадров, способных квалифицированно решать задачи нанохимии и нанотехнологий на основе научного подхода в соответствии с современными требованиями модернизации производства.

Считаем, что приоритетным направлением развития лесного комплекса должно стать создание кластера «Зеленая химия», призванного решать задачи научных исследований и внедрения в производство и образовательный процесс комплексных технологий переработки биомассы леса.

## КОМБИНИРОВАННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННОГО ГРУНТА ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

**Кремлева Н.В., Гафиятов Р.Р.**

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский  
технический университет им. А.Н.Туполева – КАИ», 420111,  
Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, 10; [kremleva3@yandex.ru](mailto:kremleva3@yandex.ru)*

Развитие нефтедобычи и нефтепроизводства сопровождаются увеличением масштабов и ростом объемов нефтяных загрязнений и отходов, вызывающих нарастание экологической угрозы, уменьшение площадей хозяйственных угодий, снижение плодородия почв и ухудшение здоровья населения. Интенсификация деятельности нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отраслей экономики приводит также к тому, что существующие технологии ликвидации углеводородных (нефтяных) загрязнений уже не обеспечивает требуемых объемов, темпов и степени очистки природных, промышленных и хозяйственных объектов от нефтяных загрязнений, оказываются малоэффективными и высокочрезмерными и не соответствует современным требованиям экологии.

Загрязнением почв нефтью и нефтепродуктами считается увеличение концентраций этих веществ до такого уровня, при котором:

1. нарушается экологическое равновесие в почвенной системе;
2. происходит изменение морфологических, физико-химических и химических характеристик почвенных горизонтов;
3. изменяются водно-физические свойства почв;
4. нарушается соотношение между отдельными фракциями органического вещества почвы, в частности между липидной и гумусовой составляющими;

5. создается опасность вымывания из почвы нефти и нефтепродуктов и вторичного загрязнения грунтовых и поверхностных вод.

Нами предложена технологическая схема комбинированной очистки грунта, установка для реализации которой включает в себя бункер с мешалкой, погрузочный и отгрузочный транспортеры, мазутную горелку с трубопроводами для отходящих газов и трубопровод для сбора нефтепродуктов.

Устройство включает бункер, расположенный в емкости, заполненной горячей водой. В бункере размещена мешалка для перемешивания загрязненного грунта. Воду в емкости разогревают до 70–90°C, бункер загружают загрязненным грунтом и включают мешалку. Грунт промывается струями горячей воды, подаваемой в отверстия трубопровода. Раствор отстаивают, нефтепродукты попадают в систему сбора нефти, а очищенный грунт оседает на дно бункера.

Установка работает следующим образом. Замазученный грунт снимается с поверхности разлива, например, ковшовым экскаватором, затем с помощью загрузочного транспортера загружается в бункер с горячей водой, температура которой поддерживается в пределах 70–90°C за счет печи на газовом топливе или мазуте. При этом загруженный грунт перемешивается мешалкой, которая разбивает комки грунта и промывается струями горячей воды из специальных трубопроводов с отверстиями, затем процесс перемешивания и промывки останавливают, дают раствору отстояться, при этом более легкая по удельному весу растворенная нефть всплывает на поверхность и через щели в верхней части корпуса бункера по нефтесборному трубопроводу стекает в емкость сбора нефти (нефтепродуктов), а отделившийся, очищенный, более тяжелый по удельному весу грунт оседает на закрытый шибер на дно бункера, затем при открытии шибера переносится на отгрузочный транспортер, с помощью которого удаляется наружу (например, в кузов самосвала).

Данная нефтешламоустановка периодического действия позволяет за один цикл, длящийся 7,5 минут, очистить 1 м<sup>3</sup> загрязненного грунта, содержащего 10–70% нефти, до остаточного содержания, равного 0,5 мг/кг.

## РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ КОНТРОЛЯ ОЧИСТКИ ГРУНТА ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

**Кремлева Н.В., Гафиятов Р.Р.**

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский  
технический университет им. А.Н.Туполева – КАИ», 420111,  
Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, 10; [kremleva3@yandex.ru](mailto:kremleva3@yandex.ru)*

Нефть и нефтепродукты рассеиваются в окружающей природной среде повсеместно. В области, свободной от хозяйственной деятельности человека (заповедники, труднодоступные территории), углеводороды транспортируются с воздушными и водными потоками. Глобальное или региональное рассеяние углеводородов происходит, как правило, из суммы источников, находящихся иногда на значительных расстояниях и мало связанных между собой.

Актуальное практическое значение представляют собой импактные загрязнения природной среды нефтью и нефтепродуктами. Такие загрязнения, имеющие, как правило, конкретный источник, создают значительную единовременную нагрузку на почву, воду, биологические объекты, нанося порой большой ущерб народному хозяйству и природе.

Уровень допустимой концентрации нефти и нефтепродуктов в почвах не везде одинаков и зависит от почвенно-климатической зоны, типа почвы, состава нефтепродуктов, попавших в почву.

Учитывая данные экспериментальных исследований в разных природных зонах России и зарубежный опыт, уровни ориентировочно допустимой концентрации нефти и нефтепродуктов в почвах заметно отличаются, составляя от 700 до 8000 мг/кг, поэтому экспрессный, чувствительный и недорогой метод определения концентрации нефтепродуктов в почвах и грунтах имеет важное практическое значение.

Для осуществления этого метода используется экстрактор Сокслета, сорбционная колонна, рефрактометр, посуда для анализа.

Методика определения нефтепродуктов в природных средах (воде, почве и грунтах) основана на их экстракции из изучаемого материала четыреххлористым углеродом, отделении нефтепродуктов от полярных соединений и воды в колонке с оксидом алюминия и дальнейшим определении массовой концентрации исследуемых органических веществ рефрактометрическим методом.

Количество  $CCl_4$  для экстракции составляет 30 мл на 100 г пробы грунта, содержащей нефтепродукты. Полученную эмульсию отстаивают в течение 10 мин. После расслоения эмульсии нижний слой сливают в цилиндр вместимостью 50 мл и сушат безводным сульфатом натрия (5 г на 30 мл экстракта) в течении 30 мин до его осветления. После чего экстракт осторожно сливают в другой цилиндр вместимостью 50 мл. Далее экстракт помещают в сорбционную колонну с оксидом алюминия. Элюат собирают в цилиндр вместимостью 50 мл, причем первые 4 мл элюата выбрасывают. Полученный элюат, состоит из  $CCl_4$  и экстрагированных нефтепродуктов. 2 мл элюата заливают в стаканчик рефрактометра типа ИРФ. На рефрактометре определяют показатель преломления элюата и по градуировочному графику определяют концентрацию нефтепродуктов в нем.

В качестве градуировочных растворов используют трехкомпонентную смесь (ТКС), состоящую из изооктана (37,5% масс.), гексадекана (37,5% масс.) и бензола (25% масс.) в четыреххлористом углероде. Концентрация ТКС в четыреххлористом углероде составляет 0; 25; 50; 75; 100 мг/л. На рефрактометре определяют показатели преломления чистого  $CCl_4$  и его растворов с ТКС. Строят градуировочный график — зависимость концентрации ТКС в  $CCl_4$  от показателя преломления.

Таким образом, с помощью описанного метода можно дать оценку загрязнения почвы нефтепродуктами, оценку экологической безопасности при проведении мониторинга окружающей среды, экологической экспертизы и промышленного контроля.

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ИОНОВ СВИНЦА НА ПРОЦЕСС ПРОРАСТАНИЯ СЕМЯН РАСТЕНИЙ

Кулаков А.А., Кремлева Н.В., Нуриев М.И.

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский  
технический университет им. А.Н.Туполева – КАИ», 420111,  
Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, 10; [kremleva3@yandex.ru](mailto:kremleva3@yandex.ru)*

Вследствие глобального загрязнения окружающей среды свинцом, он стал вездесущим компонентом любой растительной и животной пищи и кормов. Свинец особенно активно поставляет цветная металлургия и автотранспорт, использующий свинец-содержащий бензин. Из атмосферы свинец поступает в почву, где интенсивно накапливается. В почву свинец попадает чаще всего в виде оксидов, где растворяется, переходя в гидроксиды, карбонаты, гидрокарбонаты или различные формы катионов. Установлено, что в слое глубиной до 5 см свинец накапливается более интенсивно, чем медь, никель, хром, молибден и железо. Из всего этого ряда металлов свинец самый ядовитый. Общее количество свинца, которое может задержать метровый слой почвы на одном гектаре, достигает 500–600 тонн. В какой-то момент может произойти разрушение органического вещества почвы с выбросом свинца в почвенный раствор. Такая почва окажется непригодной для сельскохозяйственного использования.

Растительные продукты в целом содержат больше свинца, чем животные. При наличии в почвах свинца в концентрациях, превышающих фоновые 1–10 мг/кг, растения накапливают свинец в корнях и корнеплодах (морковь, одуванчик, картофель) или листьях (салат, сельдерей) и других частях растений.

В ничтожном количестве свинец необходим живым организмам. Растительность суши вовлекает в биологический круговорот ежедневно 70–80 тыс. тонн свинца. Содержание его в растениях обычно незначительно: примерно 1–2 тысячные

доли процента от веса золы. Верхний порог концентраций свинца для растений пока не установлен.

Под математическим моделированием понимают процесс установления соответствия данному реальному объекту некоторого математического объекта, называемого математической моделью, и исследование этой модели, позволяющей получать характеристики рассматриваемого реального объекта.

Путем математического моделирования был изучен характер зависимости прорастания семян от концентрации ионов свинца на трех уравнениях регрессии. Первое уравнение регрессии — это экспонента, второе — сумма двух экспонент, а третий метод — полином третьей степени. Для описания результатов использован стандартный метод оптимизации в программе MS Excel: нахождение оптимальных значений параметров по принципу наименьшей суммы квадратов разностей

$$\sum (y_{\text{теор}} - y_{\text{эсп.}})^2.$$

Чем меньше суммы, тем кривая ближе к точкам, т.е. практические значения близки к теоретическим. Уравнение регрессии одной экспоненты характеризует спад  $y = y_0 \cdot e^{-c \cdot t}$ .

Для пшена

$$y = 21,4 \cdot e^{-c \cdot 1304}; \text{ ПДК} = 0,00207 \text{ мг/л (LC}_{50} = 0,04 \text{ мг/л)};$$

льна

$$y = 21,8 \cdot e^{-c \cdot 47,2}; \text{ ПДК} = 0,0414 \text{ мг/л (LC}_{50} = 1,242 \text{ мг/л)};$$

рапса

$$y = 66,9 \cdot e^{-c \cdot 179}; \text{ ПДК} = 0,04449 \text{ мг/л (LC}_{50} = 0,414 \text{ мг/л)}.$$

Средняя ошибка в этом методе составляет следующие значения: пшено — 6,76, лен — 21,9, рапс — 39,9.

Полученные данные хорошо коррелируют с данными ПДК и  $LC_{50}$ , найденных из графических зависимостей процента количества проросших семян от логарифма концентрации ионов свинца. Более устойчивым к действию ионов свинца являются семена льна.

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ИОНОВ КАДМИЯ И НИКЕЛЯ НА ПРОРАСТАНИЕ СЕМЯН

**Кулаков А.А., Кремлева Н.В., Парфенова Д.В.**

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский  
технический университет им. А.Н.Туполева – КАИ», 420111,  
Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, 10; [kremleva3@yandex.ru](mailto:kremleva3@yandex.ru)*

Тяжелые металлы в настоящее время занимают второе место по степени опасности, уступая пестицидам и значительно опережая такие широко известные загрязнители как двуокись углерода и серы, в прогнозе же они должны стать самыми опасными, более опасными чем отходы АЭС и твердые отходы. Под действием тяжелых металлов у человека могут возникать тяжелые заболевания нервной системы, кровеносных сосудов, сердца, печени. Кроме того, тяжелые металлы обладают канцерогенным и мутагенным действием. Загрязнение тяжелыми металлами связано с их широким использованием в промышленном производстве вкупе со слабыми системами очистки они попадают в окружающую среду, в том числе, и в почву загрязняя и отравляя ее. Из почвы тяжелые металлы усваиваются растениями, которые затем попадают в пищу. Таким образом, попадание неочищенных или плохо очищенных сточных вод и других отходов, содержащих тяжелые металлы, в природную среду приводит к большому экологическому ущербу.

Неконтролируемые загрязнения пищевых продуктов могут вызывать серьезные последствия, поэтому введен контроль для содержанием вредных примесей токсичных металлов — предельно допустимые концентрации (ПДК).

К числу экологически значимых тяжелых металлов, обладающих высокой токсичностью относятся, в первую очередь, абиогенные: свинец, ртуть, кадмий, олово и другие. В категорировании тяжелых металлов важную роль играют их высокая токсичность для живых организмов в относительно низких концентрациях, а также способность к биоаккумуляции

и биомагнификации. Биогенные тяжелые металлы входят в состав ферментных систем, которые обеспечивают регуляцию всех процессов в клетках и организме. Поэтому их ПДК значительно выше, чем у небιοгенных. К ним относят медь, цинк, кобальт, железо, никель, марганец, и др.

Одним из простых и доступных методов определения токсического действия ионов тяжелых металлов является метод прорастания семян. Прорастание семян — ответственный этап в развитии растений. В этот момент начинается рост побега из весьма немногочисленных клеток зародыша, при этом первоначальные возможности растения невелики. Поэтому любое неблагоприятное воздействие может оказаться летальным.

Комбинированное аналитико-имитационное моделирование при анализе и синтезе систем позволяет объединить достоинства данных методов. При построении комбинированных моделей проводится предварительная декомпозиция процесса функционирования объекта на составляющие, подпроцессы, и для тех из них, где это возможно, используются аналитические модели, а для остальных подпроцессов строятся имитационные модели. Такой подход позволяет охватить качественно новые классы систем, которые не могут быть исследованы с использованием только аналитического и имитационного моделирования в отдельности.

Изучение влияния ионов кадмия и никеля на прорастание семян рапса показало, что лучшие результаты дает математического моделирования на основании уравнения регрессии суммы двух экспонент  $y = y_1 \cdot e^{-c \cdot t_1} + y_2 \cdot (1 - e^{-c \cdot t_2})$ . Уравнения и коэффициенты описывающие эту зависимость:

кадмий:

$$y = 75 \cdot e^{-900c} + 7 \cdot (1 - e^{-820c}); \text{ ПДК} = 20,3 \text{ мг/л (LC}_{50} = 46,3 \text{ мг/л);}$$

никель:

$$y = 70 \cdot e^{-200c} + 5 \cdot (1 - e^{-110c}); \text{ ПДК} = 4 \text{ мг/л (LC}_{50} = 91 \text{ мг/л);}$$

при совместном присутствии кадмия и никеля:

$$y = 6,44 \cdot (1 - e^{-17,3c_{Cd}}) + 13,35 \cdot e^{-158,7c_{Ni}} + 8,14 \cdot (1 - e^{-501c_{Ni}}) + 48,42 \cdot e^{-3960c_{Cd}} \cdot e^{-158,71c_{Ni}}.$$

Таким образом, сочетание кадмий + никель дает высокую степень токсичности. При этом более токсичным в этом сочетании является никель.

## **КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И МИКРООРГАНИЗМЫ**

**Магомедов А.Г., Османов Х.А.**

*ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный педагогический университет», 367025, Россия, г. Махачкала., ул. М. Ярагского., 57. [anvar-magomedov07@mail.ru](mailto:anvar-magomedov07@mail.ru)*

Под термином «коррозия» традиционно принято подразумевать разрушение металлов под действием окружающей среды. Однако более детальное знакомство с этим явлением показало, что коррозии подвергаются не только металлы, но и другие материалы, в том числе, и древесина, и бумага, и пластмассы, и даже бетон и стекло и изделия из них.

Исследования последних лет показали, что разрушение подземных и подводных металлических коммуникаций происходит в основном в результате жизнедеятельности микроорганизмов живущих под землей и в морской воде. Конкретными реагентами биосферы являются все виды микроорганизмов, низшие и высшие растения, грибы всех видов. У грибов самый могучий ферментный аппарат, вырабатывающий ферменты, являющиеся эффективными катализаторами разнообразных химических процессов. То, что человек в химическом реакторе умеет делать при высокой температуре и большом давлении, грибы осуществляют в обычных условиях.

Согласно данным многих исследователей на счет микроорганизмов может быть отнесено три четверти всех потерь от коррозии, а в нефтехимической промышленности и все 80%, причем в основном за счет сульфат редуцирующих бактерий. К разрушителям металлов относятся водородные бактерии, железобактерии, нитрифицирующие бактерии, серобактерии и метанобразующие бактерии.

Причиной разрушения подземных трубопроводов является не только бактерии, находящиеся в земле вокруг трубы, но и тионовые бактерии, находящиеся в любой газовой и нефтяной скважине. Такие бактерии окисляют серосодержащие соединения, имеющиеся в нефти до серной кислоты, а кислота затем разъедает трубу.

Немалый ущерб наносят грибы и микроорганизмы радиоэлектронной аппаратуре. Радиоэлектронная аппаратура с точки зрения бионтов представляет собой «гастрономический» набор самых разнообразных питательных материалов – пластмасс, резины, лаков и красок. Особую опасность для радиоэлектронной аппаратуры представляют плесневые грибы, которые своими мицеллами создают токопроводящие перемычки, замыкают контакты и выводят их из строя.

Проблемы коррозии заставляют человека вмешиваться в природную среду, а это вмешательство создает глобальные проблемы в экологии. Дело в том, что те средства, которые используются для борьбы с коррозией, оказываются не приемлемыми с точки зрения защиты или охраны окружающей среды, или, наоборот, средства, используемые для охраны окружающей среды, порождают проблемы, связанные с коррозией или порчей дорогостоящего оборудования. Например, одной из эффективных мер, позволяющих предотвратить загрязнение природных водоёмов, является переход предприятий на оборотную систему водоснабжения. Но при повторном использовании воды в трубах стали вырастать водоросли и забивать трубы.

Большой интерес с точки зрения защиты природы от загрязнения представляют методы борьбы с биологической коррозией, используя микроорганизмы.

Обычно в системе оборотного водоснабжения на предприятиях большие массы водорослей, накопившихся в ходе работы аппаратуры, очищали вручную или с помощью кислот, что требовало много времени и больших расходов.

Оказалось, что грибы и водоросли можно разрушать с помощью микроорганизмов.

В качестве таких микроорганизмов можно использовать дрожжи «сахаромицес». Кроме того, эти дрожжи являются и

хорошим ингибитором коррозии металлов. Они способны снизить скорость коррозии в несколько раз.

## **ЩЕЛОЧНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА, НЕ СОДЕРЖАЩИЕ РТУТИ**

**Мамонтова Ю.Е., Стекольников Ю.А., Андросова О.Г.**

*ФГБОУ ВПО «Елецкий государственный университет имени  
И.А. Бунина», 399784, Россия, Липецкая область, г. Елец, ул.  
Радитехническая 8, кв. 55; [chimic55@yandex.ru](mailto:chimic55@yandex.ru);  
[chimic55@mail.ru](mailto:chimic55@mail.ru)*

Саморазряд химических источников тока (ХИТ), обусловлен в основном процессами коррозии, которые весьма специфичны и определяются природой используемых материалов и электролитов, что в конечном итоге ограничивает их пригодность и осложняет создание и совершенствование источников энергии. Одним из путей минимизации процессов коррозии является использование ингибиторов, которые заменяя соединения ртути, позволяют ослабить экологическую нагрузку на окружающую среду за счет снижения объема токсических загрязнений как в процессе производства ХИТ, так и последующей утилизации [1].

Цель работы состояла в разработке безртутного цинкового анода для воздушно-цинковых химических источников тока.

Наиболее оптимальная концентрация индия в сплаве - 2,57 ат.%, т.к. скорость коррозии при этом снижается до 34,2 мкА/см<sup>2</sup>.

Использование ингибиторов и легирующих добавок в цинковом электроде позволяет существенно снизить скорость коррозии ХИТ и при выводе ртути из его состава и обеспечить сохранность и долгосрочность работы воздушно-цинковых ХИТ.

Скорость коррозии цинковых анодов наиболее эффективно уменьшается при введении в состав цинка легирующей добавки – индия, а в состав электролита – ионов индия и ингибитора коррозии бензотриазола, ацетилацетата.

Ингибирование электролита бензотриазолом, аминокетатом позволяет обеспечить высокие энергетические характеристики работы элемента, минимизировать процессы саморастворения без потери работоспособности, а вывод ртути из состава элемента позволит уменьшить воздействие токсических веществ на среду производства и обитания человека, так как исключается ее циркуляция в цепочке почва-вода-человек при коррозии отработавших элементов, которые зачастую просто выбрасываются.

[1] Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. М., Энергоатомиздат, 1991. – 212 с.

## **НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЛОДОРОДИЯ ПОЧВЫ**

**Матвеева Т.М.**

*Филиал ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный инженерно-экономический университет» в г. Чебоксары, 428034, Россия, г. Чебоксары, Ядринское шоссе, 3;  
[matveeva5354@mail.ru](mailto:matveeva5354@mail.ru)*

Человек не может не оставлять после себя твердые бытовые отходы (ТБО). Количество их зависит от величины города, от развития сети общественного питания, степени городского благоустройства и других факторов. В среднем принято считать, что на одного жителя в год накапливается 250 кг мусора. Каждый знает, как отвратителен тяжелый запах своевременно не очищенной помойки. Его источник – разлагающиеся органические вещества, которые можно собирать отдельно и использовать в качестве компонентов для восстановления почвы. Наши отечественные ученые В. Вернадский, Н. Докучаев, Н. Вавилов и др. утверждали, что все живое на Земле обязано своей жизнью мельчайшим живым существам, которые живут в почве и творят ее плодородие – микробам и бактериям. Активные агрономически полезные микроорганизмы способствуют ускоренному образованию гумуса и

обеспечивают здоровье и плодородие почвы. Эти же микроорганизмы (выпускаются в виде микробиологического удобрения «Сияние») предназначены для ферментации пищевых отходов в домашних условиях, которые затем используются в качестве компоста при выращивании сельскохозяйственной продукции. В процессе ферментации пищевых отходов образуется ЭМ-жидкость, которая тоже используется в качестве активной подкормки. Только за 5 месяцев семья, состоящая из 4 человек, собрала 35 кг остатков ферментации и около 26 л ЭМ-жидкости, за год количество вывозимого на свалку ТБО уменьшится почти вдвое (250-120=230 кг).

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ДЛЯ ПИТЬЕВОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ В ЧУВАШСКОЙ РЕСПУБЛИКИ**

**Мухортова Л.И., Тайкина А.Ю.**

*ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени  
И.Н. Ульянова», 428015, Россия,  
г. Чебоксары, Московский пр., 15; [mlimait@rambler.ru](mailto:mlimait@rambler.ru)*

Несмотря на обилие водных ресурсов, в Чувашской Республике крайне неблагоприятно складывается ситуация с обеспечением населения качественной питьевой водой. Из 21 муниципального района 10 районов в южной и центральной части республики не имеют источников водоснабжения, соответствующих санитарным нормам. В условиях нарастающего ухудшения качества поверхностных вод подземные воды являются важным стратегическим ресурсом республики и нередко являются единственным источником обеспечения населения питьевой водой высокого качества.

На территории Чувашской Республики для целей хозяйственно-питьевого водоснабжения разведано в общей сложности 22 месторождения подземных вод. Утвержденные запасы подземных вод составляют 275,147 тыс. м<sup>3</sup>/сут, в том числе 138,506 тыс. м<sup>3</sup>/сут, подготовленных к промышленному освоению. По итогам геологоразведочных работ, завершенных в

2010 году, получен прирост эксплуатационных запасов подземных вод в объеме 1,141 тыс. м<sup>3</sup>/сут. [1].

В пределах Чувашской Республики распределение прогнозных ресурсов подземных вод по территориям административных районов республики неравномерное. В наибольшей степени прогнозными ресурсами обеспечены Чебоксарский, Алатырский, Красночетайский и Порецкий районы. В наименьшей степени – Шемуршинский, Яльчикский и Батыревский районы.

Доля подземных вод в общем балансе хозяйственно-питьевого водоснабжения населения в г. Чебоксары – 23%, в г. Новочебоксарск – 1,65 %, для сельского населения – 98,68 % и являются практически единственным источником водоснабжения. Хозяйственно-питьевое водоснабжение большинства городов и поселков городского типа с населением менее 100 тыс. человек осуществляется полностью за счет подземных источников (гг. Ядрин, Цивильск, Козловка, Мариинский Посад, Канаш) [2].

Несмотря на значительные ресурсы подземных вод, в Чувашской Республике остро стоит проблема обеспечения населения водами питьевого качества. К основным загрязнителям подземных вод относятся такие элементы как железо, фтор, марганец, бор, нередко образующие участки с аномальными концентрациями. К ним относятся южные, юго-восточные и западные районы. Повышенное содержание бора отмечено для Чебоксарского района (п. Первомайский, Сосновка Чандрово) [3]. Присутствие этих загрязнителей в воде обусловлено геологическими особенностями водоносных пород.

В 2009 году разработаны мероприятия республиканской целевой программы «Обеспечение населения Чувашской Республики качественной питьевой водой на 2009–2020 годы», утвержденной Указом Президента Чувашской Республики от 2 декабря 2008 г. № 123[4,5]. В результате реализации Программы к 2021 году доля сельских населенных пунктов, обеспеченных централизованными системами водоснабжения, будет увеличена до 73,7 %, среднесуточное водопотребление на 1 человека в

сельских населенных пунктах – до 80 л, доля нормативно-очищенных сточных вод – до 73 %.

[1] Доклад «Об охране окружающей среды Чувашской Республики в 2009 году» . – Чебоксары, 2010. – 96с.

[2] Доклад «Об экологической ситуации в Чувашской Республике в 2010 году». [http://www.gov.cap.ru/home/4/announce/Ohra...doklad\\_2011.doc](http://www.gov.cap.ru/home/4/announce/Ohra...doklad_2011.doc)

[3] Государственный доклад «О санитарно-эпидемиологической обстановке в Чувашской Республике в 2008 году». <http://21.rospotrebnadzor.ru/document/doclad>

[4] Республиканская целевая программа «Обеспечение населения Чувашской Республики качественной питьевой водой на 2009 – 2010 годы» Паспорт программы [http://www.lib.cap.ru/Virt/doc/21/21\\_10.rtf](http://www.lib.cap.ru/Virt/doc/21/21_10.rtf)

[5] Доклад «О выполнении республиканской целевой программы «Обеспечение населения Чувашской Республики качественной питьевой водой на 2009 – 2010 годы» за 2010 г . <http://www.protown.ru/russia/obl/articles/7475.html>

## **НОВЫЙ ВАРИАНТ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИЯ В ВУЛКАНОГЕННЫХ ПОРОДАХ**

**Нагиев Х.Д., Гюлярли Г.Г., Алиева Т.И., Кулиева Ф.В.**

*Бакинский Государственный Университет, Баку,  
Азербайджан; e-mail: [xalil-71@rambler.ru](mailto:xalil-71@rambler.ru)*

Предложена новая селективная методика фотометрического определения индия(III) в вулканогенных породах с применением 2,2',3,4-тетрагидроксифенилазо-5'-сульфонафталина (R) и 1,10-фенантролина (Фен). С этой целью исследовано комплексообразование In(III) с реагентом в присутствии и в отсутствии 1,10-фенантролина. Установлено, что при взаимодействии индия с реагентом образуется окрашенный комплекс с максимальным светопоглощением при  $\lambda=442$  нм, а сам реагент поглощает при  $\lambda=382$  нм. Максимальный выход комплекса наблюдается при pH 5,0-5,5. В присутствии 1,10-фенантролина образуется разнолигандное комплексное соединение, при этом наблюдается батохромный сдвиг по сравнению со спектром бинарного комплекса и максимальный

выход комплекса сдвигается в кислую среду. Максимальное поглощение комплекса  $In(III)-R-Фен$  наблюдается при  $\lambda=448$  нм и рН 3,8-4,0. Для полного связывания ионов  $In(III)$  в комплекс  $In(III)-R$  необходима  $1,2 \cdot 10^{-4}$  М концентрация реагента, а в комплекс  $In(III)-R-Фен$  -  $1,4 \cdot 10^{-4}$  М и  $8,0 \cdot 10^{-5}$  М концентрации реагента и 1,10-фенантролина соответственно. Изучение зависимости оптической плотности комплексов от времени и температуры показало, что оба комплекса индия образуются сразу после смешивания растворов компонентов и отличаются устойчивостью. Так, если бинарный комплекс устойчив в течение 2 ч и при нагревании до  $60^{\circ}C$ , то разнолигандный комплекс устойчив в течение более суток и при нагревании до  $80^{\circ}C$ .

Соотношение реагирующих компонентов в составе образующихся окрашенных комплексов установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий. Показано, что в бинарном комплексе соотношение  $In : R$  равно 1:2, а в разнолигандном комплексе  $In : R : Фен$  - 1:2:2. Методом пересечения кривых определены константы устойчивости комплексов:  $\lg \beta(In - R) = 6,33 \pm 0,09$  и  $\lg \beta(In - R - Фен) = 13,29 \pm 0,05$ .

Молярные коэффициенты светопоглощения при  $\lambda_{опт}$  комплексов  $In - R$  и  $In - R - Фен$  соответственно равны  $(1,95 \pm 0,0) \cdot 10^4$  и  $(2,75 \pm 0,10) \cdot 10^4$ . Градуировочный график линеен в диапазонах концентрации индия(III) 0,207-3,22 мкг и 0,115-5,06 мкг в мл для комплексов  $In - R$  и  $In - R - Фен$  соответственно.

Изучение влияния сопутствующих ионов на определения индия показало, что в присутствии 1,10-фенантролина избирательность реакции значительно увеличивается. Фотометрическому определению индия в виде разнолигандного комплекса  $In - R - Фен$  не мешают более 5000-кратные количества щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных элементов; 1000-кратные  $Mg(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cr(III)$ ,  $U(VI)$ ; 360-кратные  $Cu(II)$ ,  $Al(III)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Bi(III)$  и 20-кратные  $Ga(III)$ ,  $Ti(IV)$ ,  $Zr(IV)$  и  $Hf(IV)$ .

Разработанная методика применена для определения индия в вулканогенных породах Малого Кавказа Кельбаджарского

района Азербайджанской Республики. Проанализировано три образца породы и результаты определения приведены в таблице.

**Таблица.** Результаты определения индия в вулканогенных породах (n=5, P=0,95)

Образцы породы	Содержание индия по паспорту, %	Найдено In, %	Sr
I	$8,30 \cdot 10^{-3}$	$(8,13 \pm 0,40) \cdot 10^{-3}$	0,019
II	$8,30 \cdot 10^{-3}$	$(8,56 \pm 0,45) \cdot 10^{-3}$	0,020
III	$8,30 \cdot 10^{-3}$	$(8,06 \pm 0,36) \cdot 10^{-3}$	0,017

## **ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ**

**Назаренко Д.И., Афанасьева А.А., Швецова-  
Шиловская Т.Н., Громова Т.В., Петрунин В.А.,  
Викентьева М.А.**

*ФГУП «ГосНИИ органической химии и технологии», 111024,  
Россия, г. Москва, шоссе Энтузиастов, 23; [dir@gosniokht.ru](mailto:dir@gosniokht.ru)*

Загрязнение поверхностных водных объектов причиняет вред жизни и здоровью населения, нормальному осуществлению хозяйственной и иной деятельности, состоянию окружающей среды, а также биологическому разнообразию [1,2].

Огромное количество загрязняющих веществ вносится в поверхностные воды со сточными водами предприятий черной и цветной металлургии, химической, нефтехимической, нефтяной, газовой, угольной, лесной, целлюлозно-бумажной промышленности, предприятий сельского и коммунального хозяйства, поверхностным стоком с прилегающих территорий.

Анализ существующих методик оценки экологического ущерба показал, что методики, используемые в отечественной нормативно-законодательной базе, в общем, основаны на укрупненном косвенном подходе, основным недостатком которого является то, что он позволяет оценить ущерб в целом, без учета ущерба, наносимого отдельным реципиентам [3,4]. Большинство существующих методик не включают в состав

ущерба затраты на оценку размера негативного воздействия, на ликвидацию негативных последствий загрязнения, не позволяют учесть упущенную выгоду, связанную с отвлечением бюджетных средств различных уровней на эти мероприятия.

Гораздо более достоверных результатов при оценке ущерба можно достичь, используя реципиентный подход. Экологический ущерб в этом случае является комплексной величиной, получаемой суммированием локальных ущербов в денежной форме, наносимых всем видам реципиентов в пределах загрязненной зоны.

Реципиентами, подвергающимися негативному воздействию в результате загрязнения водных объектов, являются: население, использующее воду для бытовых нужд; водные биологические ресурсы; предприятия и организации, использующие данный вид природного ресурса в хозяйственной деятельности; государство, которое является собственником поверхностных вод. В результате загрязнения поверхностных вод могут пострадать другие компоненты природной среды: атмосферный воздух и земельные ресурсы береговой зоны.

На основе законодательных и нормативно-методических документов, действующих в Российской Федерации, и с учетом международной практики оценки ущерба разработаны методологические основы оценки экологического ущерба, причиненного поверхностным водным объектам.

Величина экологического ущерба, причиненного поверхностным водным объектам ( $\mathcal{E}U_{ПВО}$ ), рассчитывается по следующей формуле:

$$\mathcal{E}U_{ПВО} = Y_I + Y_{II} + Y_{III} + Y_{IV},$$

где  $Y_I$  - плата за загрязнение поверхностных водных объектов, руб.;  $Y_{II}$  - затраты на локализацию (ликвидацию) и расследование причин аварии, руб.;  $Y_{III}$  - ущерб, вызванный воздействием аварийного загрязнения поверхностного водного объекта на реципиентов, руб.;  $Y_{IV}$  - ущерб, причиненный другим компонентам природной среды, руб.

Только подробный учет всех вышеперечисленных составляющих позволит добиться объективных и адекватных оценок экологического ущерба.

- [1] Новиков Ю.В. Экология, окружающая среда и человек. - Москва, 1998.
- [2] Белова С. В. Охрана окружающей среды. - М.: «Высшая школа», 1991.
- [3] Методика исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства (утв. Приказом Минприроды России от 13.04.2009 №87).
- [4] Методика оценки вреда, причиненного окружающей среде загрязнением, засорением (включая затоплением судов) поверхностных водных объектов, расположенных на территории города Москвы (утв. Постановлением Правительства Москвы от 22 июля 2003 года № 564-ПП).

## **СОРБЦИЯ ИОНОВ $\text{Cu(II)}$ НА ОПОКЕ, ТРЕПЕЛЕ И ДИАТОМИТЕ**

**Остапчук Д.А, Косырева И.В.**

*Саратовский государственный университет  
им. Н.Г. Чернышевского, 410012, Россия, г. Саратов,  
ул. Астраханская, 83; Dashakisa4884@mail.ru*

Исследование процессов сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  как для очистки сточных вод, так и для аналитического концентрирования, является актуальной задачей, поэтому нами было предпринято систематическое изучение сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  на природных сорбентах - опоке, трепеле и диатомите.

Термогравиметрически установлено, что в интервале температуры 60-180°C опока теряет адсорбционную воду, что сопровождается убылью массы ~11%. В интервале 180-980°C на ДТА никаких эффектов не наблюдалось, что свидетельствует о термической устойчивости обезвоженной опоки. Методом сорбции газов установлена удельная площадь поверхности опоки (120 м<sup>2</sup>/г) и средний радиус пор (30-40 Å).

Природные сорбенты предварительно измельчали, промывали дистиллированной водой до удаления взвешенных частиц и высушивали при 160°C до постоянной массы. Сорбцию ионов  $\text{Cu(II)}$  изучали в статическом режиме на

немодифицированных природных сорбентах. Остаточную концентрацию ионов  $\text{Cu(II)}$  контролировали комплексометрически. Получены зависимости статической обменной ёмкости (СОЕ) от времени контакта фаз, размера частиц сорбента, рН раствора и величины процента сорбции от массы сорбента. Установлено наличие автоколебательного процесса в гетерогенной системе: диатомит (трепел) - раствор соли  $\text{Cu(II)}$ . Время установления адсорбционного равновесия на опоке составляет  $\sim 2$  часа (достигается 86 % сорбции); в оптимальном интервале рН = 4-5 на опоке сорбируются ионы двухвалентной меди; оптимальный диаметр частиц сорбентов - 1-2 мм,  $m(\text{сорбента}):V(\text{раствора соли Cu(II)}) = 1:10$ ;  $\text{СОЕ}_{\text{Cu(II)}}(\text{опока})=52,8$  мг/г,  $\text{СОЕ}_{\text{Cu(II)}}(\text{трепел, диатомит})=12,8$  мг/г.

## **ДЕНИТРАЦИЯ ОТРАБОТАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ СУЛЬФАТОМ АММОНИЯ**

**Пастухова Г.В., Ким П.П., Перетрутов А.А., Комаров В.А.**

*ФГБОУ ВПО «Дзержинский политехнический институт НГТУ  
имени Р.Е.Алексеева, 606026, Россия, г.Дзержинск, ул.Гайдара,  
49; lab202 @dfngtu.nnov.ru*

Термодинамический анализ взаимодействия сульфата аммония с азотной кислотой в среде серной кислоты с образованием элементарного азота энергия Гиббса составляет  $-\Delta G_{298}^0 = 425$  и  $-\Delta G_{403}^0 = 442$  кДж/моль  $\text{HNO}_3$ , в то время как с образованием оксида азота (I) и (II) составляет соответственно  $-\Delta G_{298}^0$  154 и 19 и  $-\Delta G_{403}^0$  201 и 94 кДж/моль  $\text{HNO}_3$ . Денитрация серноазотно-кислотной смеси сульфатом аммония протекает спокойно и окончание выделения газов наблюдается при продолжительности 120 мин лишь для температуры 150 °С.

Хроматографический анализ газовой фазы и расчет материального баланса по азоту подтвердили результаты термодинамического анализа, и основным продуктом денитрации является элементарный азот.

Для определения некоторых кинетических параметров для растворов, содержащих 72% и 62% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,5% HNO<sub>3</sub>, были сняты кинетические кривые при температурах 120-160 °С.

Реакция имеет общий второй порядок и первый порядок по каждому компоненту.

**Таблица 1 – Значение константа скоростей**

Конц.сходной сернойкислоты, % масс.	Константа скорости, л/моль.мин, при температуре, °С				
	100	120	140	150	160
62	0,0064	0,0090	0,0093		
72		0,005		0,018	0,038

Энергия активации составляет 75,4 для 72%-ой и 11,6 кДж/моль 62%-ой кислоты. Полученные данные были использованы при разработке технологического процесса восстановительной денитрации.

## **СЕРНОКИСЛОТНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

**Перехода С.П., Лайнер Ю.А.**

*ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН», 119991, Россия, Москва,  
Ленинский проспект, 49; [perekhoda@yahoo.com](mailto:perekhoda@yahoo.com)*

В работе проведены исследования физико-химических основ и предложена технология комплексной переработки красных шламов глиноземного производства сернокислотным способом. При непосредственной обработке красного шлама минеральными кислотами образуются растворы сложного состава с высоким содержанием железа, разделение компонентов которых является сложным [1, 2]. Предлагаемый сернокислотный способ переработки красного шлама с предварительной восстановительной электроплавкой позволяет получить металлопродукт и геленитовые шлаки, содержащие незначительное количество оксидов железа и повышенное – редких металлов. Шлаки легко разлагаются серной кислотой и могут быть использованы для комплексной переработки на

коагулянт, глинозем, скандиевый и ниобий-циркониевый концентраты, строительные материалы.

Исследования проводились с красным шламом состава, % масс.: 19,46  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 9,86  $\text{SiO}_2$ ; 38,90  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 3,39  $\text{CaO}$ ; 3,17  $\text{TiO}_2$ ; 4,77  $\text{Na}_2\text{O}$ . По данным рентгенофазового анализа красный шлам представлен гематитом, гетитом, рутилом, гидроалюмосиликатом натрия. В качестве восстановителя использовали доменный кокс крупностью 0,2 мм с содержанием углерода 86 %. Флюсующей добавкой для получения шлака необходимого состава являлась известь с содержанием  $\text{CaO}$  65 %. При проведении плавки наблюдается постепенное восстановление оксида железа от исходного в красном шламе до 5,4 % в шлаковой фазе через 15 мин. с начала плавления, и до 1,0-0,8 % в конечном продукте после 60 мин. плавления.

Химический состав полученного металлопродукта был следующим, % масс.: 96-97 Fe; 3-4 C; 0,1-0,2 Si, 0,02-0,03 S, 0,02-0,03 P; 0,1-0,2 Mn; 0,1-0,2 Ti; 0,1-0,2 Nb; 0,005-0,01 Zr; 0,006-0,008 Sc. Установлено, что основной фазой металлопродукта является  $\alpha$ -железо (содержание его около 95 %). В полированных шлифах вещество однородно, цвет  $\alpha$ -железа белый, отражение свыше 60 %. Вторая фаза – графит – составляет менее 5 % вещества и обнаруживается в виде мельчайших включений и прожилков, представляющих собой монокристаллы графита. Полученный продукт относится к графит-перлит-ферритовому чугуну.

Химический состав шлаков, % масс.: 27-30  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 25-27  $\text{CaO}$ ; 25-28  $\text{SiO}_2$ ; 8-10  $\text{TiO}_2$ ; 0,8-1,0  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ; 0,33-0,46  $\text{ZrO}_2$ ; 0,2-0,4  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; 0,03-0,04  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ; 0,01-0,03  $\text{Na}_2\text{O}$ . В составе шлаков присутствуют геленит и анортит, с преобладанием геленита, а также вкрапления графита и мельчайшие выделения металла.

Выщелачивание шлаков электроплавки проводилось 40 % раствором серной кислоты при Т:Ж = 1:4 и температуре 87-90 °С в кислотостойком реакторе при скорости перемешивания 650 об/мин, что позволило достичь отсутствия в системе внешнедиффузионного торможения. Извлечение в раствор  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составило более 90 %.

Шлам, образующийся при сульфатизации, содержал аморфную кремнекислоту и гипс. Физико-химические

исследования образцов кремнегипсового шлама показали, что он может быть использован в качестве активной минеральной добавки при производстве цемента или шлакоklinkерного вяжущего.

На основании экспериментальных данных предложена технология комплексной переработки красного шлама с получением коагулянтов (сульфата и гидрокосульфата алюминия), глинозема, металлопродукта, скандиевого и ниобий-скандиевого концентратов, силикатно-гипсового продукта.

[1]. Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А. Производство глинозема. – М.: Metallургия, 1978.

[2]. Иванов А.И., Кириченко Р.И., Кожевников Г.Н., Полещук А.А. Бокситы – комплексное сырье. Запорожье, 2005.

## ПЕРИОД ПОЛУВЫВЕДЕНИЯ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ АРСЕНИТОМ НАТРИЯ ИЗ ПОЧВЫ

**Петров В.Г., Шумилова М.А., Набокова О.С.**

*ФГБУН Институт механики УрО РАН, 426067, Россия, г.  
Ижевск, ул. Т.Барамзиной, 34, [mashumilova@mail.ru](mailto:mashumilova@mail.ru)*

Техногенное загрязнение почвы арсенидом натрия может произойти в результате работ по уничтожению мышьяксодержащих отравляющих веществ и в результате переработки реакционных масс такого процесса [1].

Кинетическое уравнение процесса выделения вещества из загрязненного образца почвы под действием атмосферных осадков в виде дождя может быть записано в следующем виде:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \kappa_n T_{\alpha} S \sum_{i=0}^m \frac{H_{r,i}}{\omega_i} \quad ,$$

где  $\alpha$ - степень выделения вещества из загрязненного образца;  $n$ - порядок наблюдаемого взаимодействия вещества с водой и экстракции из загрязненной почвы;  $\kappa_n$ - наблюдаемая константа скорости взаимодействия;  $T_{\alpha}$ – время необходимое для выделения вещества из загрязненной почвы до степени  $\alpha$ , в годах;  $S$ - площадь почвенного покрова, на которое было оказано техногенное воздействие;  $H_{r,i}$  - годовая высота отдельного вида

атмосферных осадков в виде дождя (слабый дождь, дождь, сильный дождь), в мм;  $\omega_i$  – скорость прохождения воды через загрязненную почву, мл/с,  $m$  – количество видов осадков в виде дождя.

Период полувыведения ( $T_{0,5}$ ) можно определить из приведенного выше кинетического уравнения при  $\alpha=0,5$ . В таблице приведены значения периода полувыведения арсенита натрия из различных почвенных образцов, а также из торфа и песка. Количество и характер атмосферных осадков определялось на основании данных по 2011 г. для г.Ижевска. Из таблицы видно, что арсенит натрия в зависимости от вида почвы и степени ее загрязнения вымывается в течении нескольких месяцев. Такая особенность для арсенита натрия связана с его высокой растворимостью, что требует специальных мер при организации мониторинга техногенного воздействия этим соединением, что важно с учетом его высокой токсичности.

Таблица

**Период полувыведения ( $T_{0,5}$ )  $\text{NaAsO}_2$  из загрязненных почвенных образцов, торфа и песка (в годах и пересчет в месяцы)**

Характеристика загрязненной почвы	$T_{0,5}$			
	Загрязнение 10ПДК*		Загрязнение 100 ПДК*	
	лет	пересчет в месяцы	лет	пересчет в месяцы
Дерново-карбонатная, содержание гумуса - 3,73 % масс.	3,07	36,85	0,66	8,10
Темно-серая лесная, содержание гумуса - 5,96 % масс.	3,17	38,04	0,19	2,30
Дерново-подзолистая, содержание гумуса - 2,55 % масс.	3,01	36,08	0,30	3,60
Торф, содержание гумуса не менее 25%	1,03	12,31	0,19	2,29
Песок, строительный	1,19	14,35	0,05	0,63 (19 дней)

\* Примечание: ПДК As = 2,0 мг/кг. сух. в-ва почвы [2]

[1] Шуმიлова М.А., Набокова О.С., Петров В.Г. и др. Вестник Удмуртского университета, серия: Физика, Химия, 2011. Вып. 1. С.125-129.

[2] МУ 2.1.7.730-99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. – Введ. 5.04.99. – М., 1999. – 32 с.

## О ПОДВИЖНОСТИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ХРОМОМ В ПОЧВЕ

**Петров В.Г., Шумилова М.А., Харалдина Е.А.,  
Сергеев А.А., Эсенкулова С.В.**

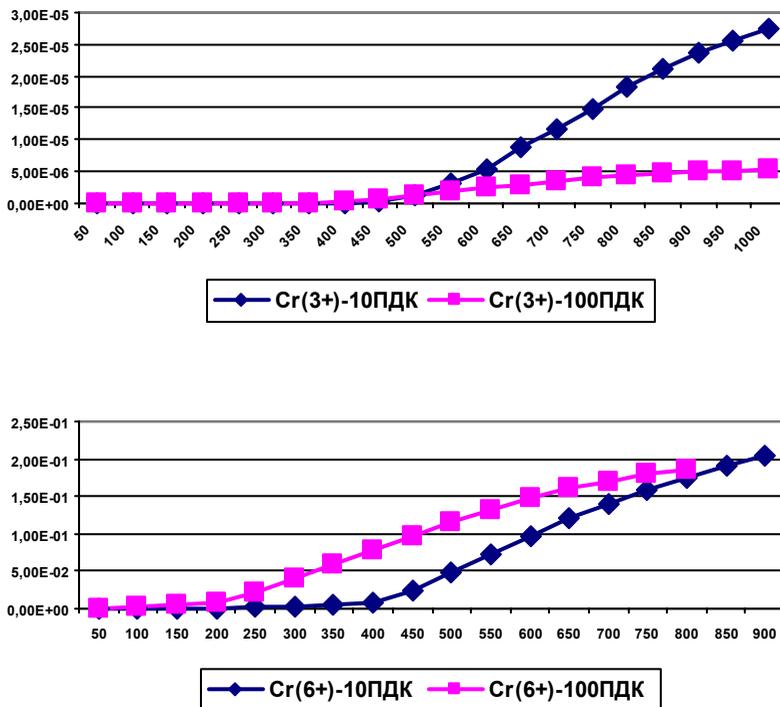
*ФГБУН Институт механики УрО РАН, 426067, Россия, г.  
Ижевск, ул. Т.Барамзиной, 34, [mashumilova@mail.ru](mailto:mashumilova@mail.ru)*

Широкое использование хрома в промышленности приводит к тому, что этот металл может попадать в окружающую среду вследствие техногенного воздействия различных производств. Наиболее часто соединения хрома используются в металлургии, в качестве легирующих добавок в стали, и металлообработке – для гальванических покрытий. Поэтому в окружающую среду хром попадает в виде выбросов металлургических предприятий в виде оксида –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а также с отходами гальвано-химических производств. В последнем случае наиболее опасными являются отходы, содержащие шестивалентный хром. Согласно [1] ПДК  $\text{Cr}(3+)$  в почве составляет 3 мг/кг сух. в-ва, а  $\text{Cr}(6+)$  – 0,05 мг/кг сух. в-ва. Поэтому представляет интерес изучение подвижности в почве различных соединений хрома. Нами был разработан экспериментальный стенд, который позволяет моделировать в лабораторных условиях воздействие атмосферных осадков в виде дождя на загрязненный образец почвы. На этом стенде была изучена подвижность в песчаных образцах оксида хрома -  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , при уровнях загрязнения 10 и 100 ПДК по  $\text{Cr}(3+)$ ; и подвижность бихромата калия –  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , при загрязнении им песчаного образца 10 ПДК по  $\text{Cr}(6+)$ . Определение содержания хрома в растворе, прошедшем через загрязненный образец, проводили методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе «Shimadzu-AA7000». На рис. приведены зависимости степени выделения хрома из загрязненного образца почвы для  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  от количества пропущенной через образец воды.

Из рис. видно, что хром в шестивалентном состоянии существенно быстрее вымывается из загрязненного образца, чем хром в виде  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Такие особенности в поведении хрома в почве требуют специальных подходов к экологическому

мониторингу воздействия производств и необходимости специального исследования водорастворимых форм Cr (6+) из-за высокой токсичности соединений.

$\alpha$



$V$

Рис. Степень выделения Cr(3+) и Cr(6+) –  $\alpha$  (в долях от исходного содержания) из загрязненных образцов почвы, от объема пропущенного через образцы объема воды -  $V$  (мл)

[1] Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://yav.org.ru/laws/nature/pdk/soil.htm> - свободный.

## **ПЕРЕРАБОТКА БЫТОВЫХ И СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ОТХОДОВ С ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ БИОТОПЛИВА**

**Пикула Л.Ф., Крюк Т.В., Дмитрук А.Ф.**

*Донецкий национальный университет экономики и торговли  
имени Михаила Туган-Барановского, 83050, Украина, г. Донецк,  
ул. Щорса, 31, ktlv@telenet.dn.ua*

В связи с быстрым истощением ископаемых источников энергии в последнее время большое внимание уделяется поиску новых и безопасных видов топлива. По оценкам различных экспертов, при нынешних нормах потребления нефти мировых запасов углеводородов остается меньше, чем на 50 лет. Такие прогнозы делают актуальными исследования по поиску альтернативного топлива.

Одним из перспективных видов сырья для производства топлива может выступать биомасса. В качестве биомассы рассматриваются не только технические культуры и дикорастущие растения, из семян которых можно получать растительные масла, но и различные отходы: сельскохозяйственные, бытовые, отходы деревообрабатывающей промышленности и т.п.

С целью получения биотоплива нами проводятся исследования процесса пиролиза древесных (сосново-дубовых) опилок, подсолнечной лузги, отходов полиэтилена и полистирола. При пиролизе древесной биомассы в результате параллельно протекающих реакций дегидратации, конденсации и деполимеризации образуются жидкие и твердые продукты, летучие компоненты и смолистые жидкие вещества. В целом процентное содержание получаемых веществ согласуется с известными данными по пиролизу древесины [1]: количество жидких веществ с температурами кипения дизельного топлива составляет 40 %, газов и водной фазы – по 25 %, древесного угля – 10 %.

Поскольку выход и состав продуктов во многом зависит от условий протекания процесса [2], при проведении пиролиза

использовали катализаторы с одновременным варьированием температуры и скорости разогрева реактора.

Установлено, что каталитический пиролиз древесной биомассы целесообразно проводить при сравнительно низких температурах (300–400°C), т.к. нагревание при более высокой температуре приводит к увеличению выхода смолы. Использование в качестве катализаторов некоторых металлов *d*-элементов (железа, никеля, палладия), является достаточно эффективным, поскольку такие добавки связывают значительную часть кислорода, содержащегося в исходном сырье.

При этом следует отметить, что использование высокодисперсных порошков металлов вызывает некоторые сложности при проведении экспериментальных работ. Трудно достичь правильного стехиометрического соотношения биомасса : металл из-за большой разницы молекулярных масс компонентов смеси, в результате чего система получается не гомогенная и, как следствие, происходит спекание образующихся продуктов пиролиза со стенками стального реактора. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на поиск неметаллических восстановителей, способных связывать атомы кислорода целлюлозы и увеличивать выход углеводородов. С этой целью в перерабатываемую смесь вводили активированный уголь.

Проведенный хромато-масс-спектральный анализ газообразных продуктов, полученных в результате термодеструкции смесей разного состава, показал, что при добавлении к шелухе подсолнечника угля состав газообразных продуктов существенно изменяется.

Таким образом, подбор восстановителей, варьирование условий пиролиза и компонентов перерабатываемой смеси может стать решением проблемы получения биотоплива из полимерных отходов.

[1] Фенгел Д., Вегнер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). – М.: Лесная пром-ть, 1988. – 512 с.

[2] Кузнецов Б.Н. *Рос.хим.журнал*, 2003, 47 (6), 83-91.

## ТЕКСТУРА ПОВЕРХНОСТИ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ АДСОРБЦИЯ НА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Плехова Е.Л., Лесишина Ю.О., Дмитрук А.Ф.

*Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского, 83050, Украина, г. Донецк, ул. Щорса, 31; e-mail: [lamedd@mail.ru](mailto:lamedd@mail.ru)*

Пористые углеродные материалы (ПУМ) в качестве адсорбентов находят широкое применение в промышленности и охране окружающей среды. Для их получения все чаще используют разнообразное растительное сырье, накапливающееся в виде отходов (солому, шелуху, опавшую листву и др.). Состав и строение таких отходов во многих случаях существенно отличается, что обуславливает многообразие свойств синтезируемых на их основе ПУМ. В данной работе представлены результаты исследования текстуры и свойств ПУМ, полученных на основе опавшей листвы, но отличающихся по содержанию минеральной составляющей.

Для получения ПУМ исходное сырье (опавшую листву; листву, обработанную соляной кислотой, и целлюлозу) подвергали карбонизации при 200 °С в течение 30 минут. Затем карбонизаты охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в условиях импульсного температурного удара при 600 °С 15 минут. В результате были получены образцы: ПУМ<sub>0</sub> (зольность - 12,5%), ПУМ<sub>(HCl)</sub> (зольность - 6,00%) и ПУМ<sub>Ц</sub> (зольность - 0,05%).

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследована поверхностная структура ПУМ. На фотографиях обнаружено сходство в структуре исходного растительного сырья и полученных ПУМ. На фотографии образца ПУМ<sub>0</sub> (увеличение 3000 раз) обнаружены макропоры с диаметром 100 – 200 нм. На поверхности сохранившихся клеточных оболочек в ПУМ<sub>0</sub> присутствуют кристаллы минералов с размерами 0,5 – 2 мкм. Различимые макропоры и кристаллы минералов в образцах ПУМ<sub>(HCl)</sub> и ПУМ<sub>Ц</sub> не обнаружены. Данные СЭМ хорошо

согласуются с результатами исследований определения в ПУМ распределения пор по размерам. Установлено, что ПУМ\_Ц является наиболее микропористым – около 70% объема пор. Меньшее число микропор содержит образец ПУМ\_0 – 54%. В ПУМ\_НС1 микропорами занято около 15% поверхности.

Изучены изотермы адсорбции йода, фенола и о-нитроанилина из водных растворов на поверхности указанных ПУМ. Установлено, что изотермы адсорбции подчиняются уравнению Ленгмюра. Показано, что максимальная заполненность монослоя ( $A_0$ ) зависит как от величины удельной поверхности сорбента  $S_{уд}(m^2/g)$ , так и от посадочной площади молекулы  $S_{mol}(nm^2)$  (рис. 1) и подчиняется уравнению:

$$\ln A_0 = 3.504 - 6.58 * S_{mol} + 0.0032 * S_{уд}$$

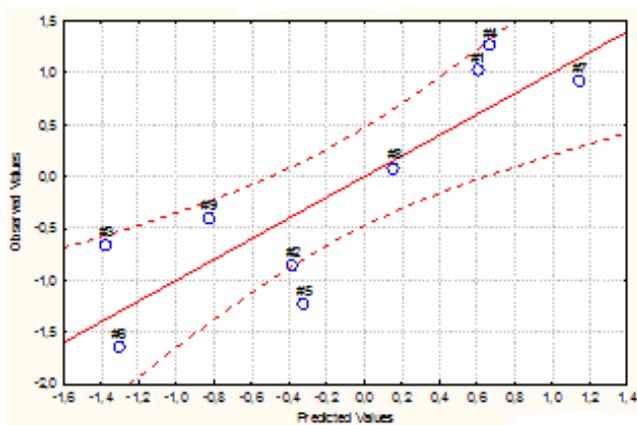


Рис.1 Зависимость максимальной заполненности монослоя поверхности от величины удельной поверхности сорбента и от посадочной площади молекулы.

Таким образом, можно предположить, что в случае молекулярной адсорбции механизм взаимодействия молекул сорбатов с поверхностью сорбентов во всех случаях близок. Проведенные *ab initio* расчеты взаимодействия молекул фенола и о-нитроанилина с графеновой поверхностью сорбентов подтверждают этот вывод. Показано, что это взаимодействие во всех случаях имеет дисперсионную природу.

## ЭКОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФЛОРЫ КУРСКОЙ ОБЛАСТИ

Прокошева Л.И., Трембаля Я.С.

*ГБОУ ВПО «Курский государственный медицинский университет», 305041, Россия, г.Курск, ул.К.Маркса 3;  
E-mail: ProkoshevaLI@kursksmu.net*

Растительность является важнейшим компонентом природных ресурсов биосферы Земли. В современных условиях эксплуатация растительных ресурсов должна основываться на гармоничном сочетании интересов общества и законов развития природы. Однако мощный антропогенный пресс на окружающую среду значительно ускорил негативные трансформации естественных биогеоценозов, являющихся источниками лекарственного растительного сырья.

Опасные тенденции деградации естественной растительности проявляются и в Курской области.

Целью данной работы было изучить экологическую обстановку Курской области и провести анализ отдельных популяций лекарственных растений в местах наибольшего антропогенного воздействия.

Анализ сведений о состоянии и охране окружающей среды на территории Курской области за последние 5 лет показал, что несмотря на отдельные положительные изменения в состоянии окружающей среды, в целом она остается в кризисном состоянии.

Чрезвычайно сильное развитие получили процессы деградации растительности, загрязнения окружающей среды, разрушение местообитаний, нерациональная эксплуатация естественных биогеоценозов, непрофильное использование земель в погоне за сиюминутной прибылью. В результате - естественные биогеоценозы вытесняются пашнями, огородами, поливными лугами, объектами промышленной и транспортной инфраструктуры.

Игнорирование закономерностей естественного возобновления, во многих случаях привело к существенному

сокращению, а подчас, к почти полному исчезновению некогда устойчивых ценозов с популяциями таких дикорастущих лекарственных растений, как горицвет весенний, ландыш майский, валериана лекарственная, бессмертник песчаный. Сильный антропогенный пресс испытывают даже такие сорные антропохоры, как пастушья сумка, тысячелистник обыкновенный, горец птичий (спорыш), белена черная, пижма обыкновенная, полыни.

Использование сохранившихся зарослей, во многих случаях, также не представляется возможным в связи с воздействием различных негативных факторов антропогенного происхождения. Особенно опасно загрязнение окружающей среды такими токсичными компонентами, как тяжелые металлы. Земли, прилегающие ко всем автомагистралям, при отсутствии защитных лесонасаждений интенсивно загрязняются тяжелыми металлами, которые по трофической цепи попадают в организм человека, вызывая различные заболевания. С каждым годом опасность загрязнения лекарственного растительного сырья тяжелыми металлами и другими выбросами автотранспорта и промышленных предприятий возрастает.

В связи с этим, необходимо активизировать работу по сохранению фонда лекарственных растений на территории Курской области.

Для чего рекомендуем:

- возобновить экспедиционные обследования лекарственной флоры с целью выявления наиболее перспективных и рентабельных для заготовок популяций лекарственных растений;
- восстановить старые и создать новые заказники и микрозаказники лекарственных растений;
- проводить просветительские мероприятия, как в учебных заведениях, так и на различных предприятиях, производственной и непромышленной сферы;
- доводить до каждого землепользователя сведения о наличии на его территории тех или иных промысловых зарослей лекарственных растений и вручать охранные обязательства.

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ И ГИДРОКСОКАРБОНАТОВ МЕДИ, ЖЕЛЕЗА, ЦИНКА И НИКЕЛЯ ПРИ ОБРАБОТКЕ ИХ СЕРНОКИСЛЫМИ РАСТВОРАМИ

Рашевская И.В.

*ФГБОУ ВПО «Пензенский Государственный университет»,  
440026, Россия, г. Пенза, ул. Красная 40;  
[irinarashevskaya@mail.ru](mailto:irinarashevskaya@mail.ru)*

Разработка технологий переработки осадков сточных вод промпредприятий, в том числе гальваношламов (ГШ), содержащих ионы тяжёлых металлов (ИТМ) с целью регенерации цветных металлов позволит вернуть ТМ в технологический цикл и снизить степень неблагоприятного воздействия их на окружающую среду.

Целью данной работы является разработка способа селективного извлечения меди, цинка и никеля из ГШ и осадков сточных вод машино- и приборостроительных предприятий. Для этого использовались ГШ Пензенского предприятия «Эра», содержащие гидроксиды и гидроксокарбонаты меди, никеля, цинка, железа. Перевод ИТМ в раствор (выщелачивание) проводили обработкой ГШ растворами серной кислоты для последующей регенерации металлов электрохимическими методами. Исследование кинетики выщелачивания ТМ проводили по методике [1]. Определение кажущейся энергии активации процесса проводили с помощью температурно-кинетического метода. Анализ твердых и жидких проб на содержание в них ИТМ проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Квант-2А».

Зависимость степени выщелачивания ( $\alpha$ ) меди, цинка, никеля и железа от продолжительности процесса ( $\tau$ ) снимали при начальных концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , равных 25, 50, 100 г/л,  $t = 25^\circ\text{C}$  и соотношении твердой и жидкой фаз (г : мл) 1 : 10. Определение порядков процесса выщелачивания по  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $n$ ) и констант скоростей ( $k$ ) проводили по уравнению (1):

$$\lg\left(\frac{d\alpha}{d\tau_0}\right) = \lg k' + n \lg C_{0(\text{H}_2\text{SO}_4)} \quad (1)$$

где  $C_0$  – концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , моль/л. Дробные значения порядков процесса выщелачивания по  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (табл.1) говорят о сложном многостадийном характере процесса. Уменьшение порядков по кислоте и констант скоростей процесса с увеличением начальной концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  может отражать переход от диффузионного режима к кинетическому при  $n < 1$ . С увеличением концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в мере в наибольшей степени возрастает скорость растворения соединений железа.

Таблица 1

**Значения порядков реакций выщелачивания по серной кислоте  $n$  и констант скоростей реакций  $k$ , [(моль/л·с)/(моль/л) <sup>$n$</sup> ] для ИТМ**

	$C_0(\text{H}_2\text{SO}_4)$ : 25-50 г/л				$C_0(\text{H}_2\text{SO}_4)$ : 50-100 г/л			
	Cu	Zn	Ni	Fe	Cu	Zn	Ni	Fe
$n$	1,1	1,5	1,3	1,8	0,04	0,11	0,01	0,70
$k$	0,0054	0,0087	0,0074	0,015	0,0026	0,0033	0,0031	0,0035

Исходя из определенных значений кажущейся энергии активации процесса выщелачивания меди, цинка, никеля и железа (1,9; 5,1; 1,4; 9,9 кДж/моль соответственно) в интервале температур 20÷65 °С, и анализа влияния температуры и перемешивания на скорость растворения частиц шлама установлено, что лимитирующей стадий процесса выщелачивания является внешняя диффузия. С ростом температуры в большей степени увеличивается скорость растворения соединений железа. Показано, что скорость выщелачивания растет с увеличением дисперсности шламов и стремится к максимальному значению для частиц размером 3 мм и менее. Степень извлечения ИТМ увеличивается с ростом соотношения жидкой и твердой фаз и стремится к постоянной величине 96 - 98 % при 10-кратном превышении количества раствора над количеством ГШ и при концентрациях  $C_0(\text{H}_2\text{SO}_4)$  не менее 75 г/л. В указанных условиях, основная масса шламов (90 %) растворяется за первые 15 - 20 мин. Для увеличения движущей силы процесса выщелачивания, растворение шламов целесообразно проводить в противоточной системе.

[1] Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: «Металлургия», 1993. – 400 с.

# ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ИХ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ В ОТНОШЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ И ПАТОГЕННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ

Савин А.В., Бондырев М.Л.

*Казанский (Приволжский) государственный университет,  
Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Россия,  
г. Казань, ул.Кремлевская, 18; [savinandrei@mail.ru](mailto:savinandrei@mail.ru)*

Сорбция - один из наиболее эффективных способов очистки почв и вод от органических поллютантов (ОП). Оптимальный сорбент должен быть эффективным в условиях любой влажности. Кроме того, важным аспектом является возможность микробной деградации связанных поллютантов непосредственно на сорбенте. Обе эти функции могут совмещать органоминеральные сорбенты (ОМС). Они представляют природный материал (обычно цеолиты и глины), модифицированный органическим компонентом (обычно катионные ПАВ). Вследствие образования липофильного слоя на поверхности минерала ОМС эффективно связывают пары ОП при любой влажности, а также могут сорбировать их из водных растворов. ОМС на основе катионных ПАВ имеют высокую стоимость. Поэтому мы изучили модификацию природных материалов полимерными компонентами и синтезировали ряд ОМС на основе песка и силикагеля, модифицированных полиэтиленом. Сорбционные эксперименты показали, что они способны эффективно связывать углеводороды, а некоторые проявляют также высокую активность в отношении сорбции бактерии *E. Coli* (кишечная палочка). Далее в эксперименты будут включены представители других родов микроорганизмов, а также изучены эффекты конкуренции и кооперативности в сорбционном связывании ОП и микроорганизмов на ОМС.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 12-04-01330-а.*

## **РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ МИНЕРАЛСОДЕРЖАЩИМИ ПРОМЫШЛЕННЫМИ ОТХОДАМИ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ**

**Сакманлы С.А., Гулиев Р.Дж.**

*Азербайджанский государственный экономический  
университет, AZE 1001, Азербайджан, г.Баку, ул.*

*Истиглалият, 6*

*email: [sevinc.hoca@hotmail.com](mailto:sevinc.hoca@hotmail.com), [didiraku49@yandex.ru](mailto:didiraku49@yandex.ru)*

Существующие в настоящее время методы обезвреживания накапливающихся бытовых и промышленных отходов недостаточны для обеспечения необходимого уровня охраны окружающей среды. Возникает необходимость разработки таких методов, при которых отходы можно почти полностью утилизировать. Одной из серьезных проблем, угрожающих окружающей среде также можно считать растущее количество кислотных отходов. Малорациональные способы утилизации этих отходов, сложность транспортирования и хранения приводит к необходимости сбрасывания их в отвалы или пруды, загрязняя окружающую среду. Поэтому утилизация кислотных отходов является важной задачей с точки зрения охраны окружающей среды. Значительная часть указанных отходов сбрасывается в специально отведенные места. Организация этих мест требует отчуждения пригодных земель, значительных капитальных затрат и очень опасна для окружающей среды. Трудность переработки отходов возникает из-за низкой концентрации кислот и содержания в них органических веществ, вступающих во взаимодействие с кислотами, образуя сложные химические соединения. Вследствие этого оказалось невозможным регенерировать составляющие компоненты обычными методами. В последние годы проблема утилизации кислотных отходов еще более обострилась из-за увеличения масштабов производств, где применяется кислоты. Наиболее простым и экономически целесообразным является повторное

использование отработанных кислот без предварительной очистки.

С этой целью мы предлагаем новый метод обезвреживания ТБО отработанными кислотами, которые образуются при обработке металлических и стальных изделий [1]. Органические смеси, содержащиеся в таких кислотах дают дополнительный эффект. В разработанной схеме ТБО сначала сортируются, удаляются полиэтиленовые и металлические отходы. На настоящий момент эта работа проводится вручную. Однако в этом направлении созданы и совершенствуются различные способы автоматической сортировки ТБО. На следующей стадии ТБО, предварительно размельченные, перемешиваются с отходами минеральных горных пород.

В нашей республике существует немало горных разработок, где сырье используется всего на 60-65%. А 25-30% остается как нетоварная фракция. Эти отходы и предлагается использовать в нашей технологии. К примеру, доломит следующего состава (%): CaO - 28,0-30,0; MgO - 21,6-22,0; CO<sub>2</sub> - 41,9-42,7; CoO - 0,15-0,17; CuO - 0,10-0,12; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,12-0,15; MnO - 0,10-0,12; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,11-0,13; NiO - 0,10-0,11; H<sub>2</sub>O - 3,0-3,86; серпентинит, который является отходом асбестовой промышленности, содержащий (%): SiO<sub>2</sub>-36,2-37,1; MgO - 35,0-38,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2,0-3,0; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1,0-4,0; MnO - 0,2-0,32; CaO - 0,15-0,30; NiO - 0,15-0,30 и т.д. После перемешивания с минеральными отходами в эту шихту поступают отработанные кислоты. Выделяющиеся в реакторе газы улавливаются методом адсорбции. Для этого используются отходы шинного производства и отработанные шины. В результате получаем органо – минеральное удобрение. Разработанный технологический процесс является безотходным, что обеспечивает максимальную охрану окружающей среды.

Нами предложен новый способ переработки ТБО в органо-минеральное удобрение, обладающее свойствами ценного удобрения, содержащего важные микроэлементы. Способ переработки ТБО и получения органо-минеральных удобрений экологически безопасный, не требует значительных затрат энергии и средств, потому что базируется на использовании уже известных производственных линий, которые работают в других сферах промышленности.

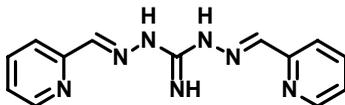
[1] Алосманов М.С., Алиев А.М., Гасымова С.Б. и др. «Метод использования твердых бытовых отходов». Патент Азербайджанской Республики, ВАК АР №120100060, 14.07.2010г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С 1,3-БИС[(2-ПИРИДИЛ) МЕТИЛЕНАМИНО]ГУАНИДИНОМ В РАСТВОРЕ

**Салов Д.И., Коншна Дж.Н., Коншин В.В., Медведев М.А.**

*ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»  
350040, Россия, г.Краснодар, ул.Ставропольская, 149;  
[x-ray\\_rus@mail.ru](mailto:x-ray_rus@mail.ru)*

Одним из активно развивающихся важнейших направлений в аналитической химии является сорбционное концентрирование, преимущества которого заключаются в экспрессности, возможности автоматизации процесса и соответственно снижении себестоимости анализа. Наша группа ведет целенаправленный скрининг новых сорбционных материалов для статического и динамического концентрирования тяжелых металлов из природных и сточных вод различного типа. Основой для создания таких материалов служат целлюлозные волокна, как в виде бумаги, так и в виде микрокристаллического порошка. Функционализация матрицы осуществляется с помощью импрегнирования координационного активного адденда, позволяющего эффективно связывать ионы металлов. В качестве комплексообразующего реагента нами был использован 1,3-бис[(2-пиридил)метиленамино]гуанидин:



Оценку возможности применения органического реагента осуществляли на основе спектрофотометрических данных о кислотно-основном и комплексообразующем поведении его в растворе. В электронных спектрах растворов реагента при

значениях рН в диапазоне от 1 до 14 наблюдаются четыре максимума при длинах волн 341, 312, 352 и 425 нм, соответствующие четырем формам нахождения реагента в растворе. Молярные коэффициенты поглощения для данных максимумов находятся в диапазоне  $4.0 \cdot 10^5 - 4.3 \cdot 10^5$ . Методом Комаря [1] были рассчитаны константы протонирования, которые составили 2.93; 6.36 и 10.42. Комплексообразующая активность изучалась по отношению к ионам никеля, кобальта, меди, кадмия, ртути и свинца. Состав комплексных соединений устанавливался методами непрерывных серий и молярных отношений. Для приведенных металлов он соответствует формуле  $MeR_2$ .

Константу устойчивости полученных комплексов оценивали методами Адамовича и Бабко [1]. Данные приведены в таблице.

**Таблица 1. Константы устойчивости изученных комплексов**

Комплекс	Величина константы устойчивости
$CdR_2$	$2.9 \cdot 10^{14}$
$NiR_2$	$4.7 \cdot 10^{16}$
$HgR_2$	$1.9 \cdot 10^{15}$
$CoR_2$	$4.4 \cdot 10^{14}$
$CuR_2$	$3.9 \cdot 10^{14}$
$PbR_2$	$1.7 \cdot 10^{13}$

Как видно из приведенных результатов 1,3-бис[(2-пиридил)метиленамино]гуанидин образует прочные комплексы с ионами тяжелых металлов, следовательно, является перспективным для создания сорбционных материалов, способных извлекать тяжелые металлы из вод.

[1] Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа, изд 5-е, перераб.. — Л.: «Химия», 1986. — С. 9. — 432 с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ АТОМНО- АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА

**Семенова И.В., Зыбина Н.Ю., Мутылина Д.В., Иванова Е.И.**

*Московский государственный открытый университет им.  
В.С.Черномырдина, 107996, Россия Москва, ул.Павла Корчагина  
д.22, [natalya-zibina@mai.ru](mailto:natalya-zibina@mai.ru)*

Для определения примесей металлов использовали метод атомно-абсорбционного спектрального анализа, который отличается высокой чувствительностью и информативностью. Чувствительность определения большинства элементов в водных растворах находилась в интервале от 0,005 до 10 мг/мл.

Объектами исследования были промышленные воды, проходившие окончательную стадию очистки в отстойниках – осветлителях, расположенных на территории двух электростанций г. Москвы. Впервые методом атомно-абсорбционной спектроскопии были определены концентрации 46 элементов (Al, Hg, Au, Sr, Co, Ni, Mo, Ag, Fe, Cu, V, Si, Ca, Mg, Mn, Cr, As, Cd, Zn, Pb, Ba, B, Bi, Na, Be, Cs, Li, Nb, Pd, Pt, Rb, Re, Ru, Sc, Se, Sn, Ta, Te, Ti, W, Y, Zr, K, U) в промышленных стоках и проанализировано соответствие их нормам ПДК. Далее были выбраны 9 элементов (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Ni, Mn, Sr, Li), концентрация которых в промышленных водах превышала значения ПДК. Применительно к этим элементам был изучен характер изменения их концентраций в процессе очистки.

На основе проведенных испытаний были выделены три группы неорганических катионов. К первой группе относятся Li и Pb, концентрации которых в процессе очистки воды в отстойниках (в течении 2 суток) практически не изменяется или уменьшается незначительно. Вторая группа металлов включает в себя Zn, Ni, Sr. За время нахождения промышленных стоков в отстойниках концентрация этих элементов уменьшается на 30-50 %. И, наконец, степень очистки промышленных стоков от металлов 3-ей группы (Al, Fe, Cu, Mn) составляет 92-95 %.

## АДСОРБЦИЯ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ И ТВИНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ПАРАФИНЕ

Стрельцова Е.А., Гросул А.А.

*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,  
кафедра физической и коллоидной химии, ул. Дворянская, 2,  
Одесса, Украина, 65082; E-mail: [A-Grosul-11@yandex.ua](mailto:A-Grosul-11@yandex.ua)*

Изучение адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) из водных растворов на твердых адсорбентах различной природы представляет как теоретический, так и практический интерес.

В данной работе изучены закономерности адсорбции на низкоэнергетической поверхности парафина из водных растворов анионного и неионогенных ПАВ. С целью получения математического описания экспериментальных изотерм адсорбции была сделана попытка формального применения к ним теорий адсорбции, разработанных для границы раздела фаз твердое тело – газ. Проверяли возможность использования теории адсорбции Лэнгмюра, Хилла-де Бура, Темкина-Фрумкина, а также уравнений Фрейндлиха и Гильдебранда, полученного в рамках решеточной модели.

Объектами исследования служили анионное ПАВ - додецилсульфат натрия (ДДСН) и неионогенные ПАВ - Твин-40, Твин-60, Твин-80, в качестве адсорбента использовали 1 % водную суспензию парафина. Опыты по адсорбции проводили по стандартной методике. Концентрацию растворов ПАВ определяли спектрофотометрически.

Проведенные исследования показали, что полученные изотермы адсорбции ДДСН, и Твинов имеют форму близкую к форме изотерм L-типа. Ни одно из использованных уравнений в целом не описывает экспериментально полученные изотермы адсорбции. Рассчитанные значения  $n$  (уравнение Фрейндлиха) согласуются с коэффициентом упорядоченности  $\alpha$  (уравнение Гильдебранда). В случае адсорбции Твинов парафином  $n$  близко к 1, что свидетельствует об идеальном характере адсорбции и возможна лишь агрегация последних на поверхности

адсорбента. Для адсорбции ДДСН парафином  $n > 1$ , что можно объяснить определенной упаковкой ДДСН в поверхностном слое, возникновением латеральных взаимодействий между углеводородными радикалами и образованием полумицелл. Уравнение Хилла-де Бура описывает участок изотерм адсорбции, соответствующий среднему заполнению поверхности адсорбента ( $\theta = 0,2-0,6$ ). Величина  $K_1$ , характеризующая сродство адсорбата к адсорбенту, изменяется аналогично константе  $K$  в уравнении Лэнгмюра. Численные значения величин предельной адсорбции, найденные графически, согласуются со значениями величин предельной адсорбции Твинов и ДДСН, полученных с помощью математической обработки изотерм адсорбции в программе Table Curve Windows v1.10. Анализ основных параметров адсорбции позволяет сделать вывод о преимущественно физическом механизме процесса адсорбции. Установлено, что наиболее полно экспериментально полученные изотермы адсорбции исследуемых ПАВ на поверхности парафина можно описать с помощью уравнения Хилла-де Бура, так как оно описывает изотермы адсорбции в большом концентрационном диапазоне равновесных концентраций адсорбата, учитывает взаимодействия между адсорбированными молекулами (ионами) с адсорбентом и между собой. Достаточно высокие по абсолютному значению величины стандартной свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^0_{ads}$ ) как для адсорбции Твинов (26,1-28,0 кДж/моль), так и для ДДСН (26,8 кДж/моль), указывают на значительное сродство ПАВ к поверхности парафина, что позволяет рекомендовать последний в качестве эффективного адсорбента и флотационного носителя анионных и неионогенных ПАВ.

## **МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ТЕХНОЛОГИИ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ФЕНОЛА**

**Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш., Махатова А.И.**

*Казахстанский университет дружбы народов  
160000, Казахстан, г. Шымкент, ул.Толе-би 32.*

В промышленности основного органического и нефтехимического синтеза широко используются процессы гидрирования ароматических кислородсодержащих соединений с целью получения главным образом кетонов [1].

Нами исходя из фундаментальных прогрессивных результатов каталитической науки, синтезированы серии новых образцов модифицированного нанесенного палладиевого катализатора для процессов гидрирования ароматических соединений. Исследованы их химический, фазовый и гранулометрический составы, пористая структура, адсорбционная, десорбционные, способности по водороду, а также осуществлен каталитический процесс гидрирования фенола в жидкой фазе [2].

Изучено промотирующее действие металлов переходной группы на свойства палладиевых катализаторов, и на их каталитические свойства в реакции жидкофазного гидрирования фенола. Разработаны принципы подбора катализаторов и модифицирующих добавок.

Жидкофазное гидрирование проводится путем барботирования водорода через жидкую реакционную массу [3]. Реакционная масса в процессах жидкофазного гидрирования, как правило, трехфазной (жидкий реагент, твердый катализатор, газообразный водород). Реакция протекает на поверхности катализатора, причем ее скорость зависит от концентрации водорода в жидкости, скорости его растворения в реакционной массе и скорости диффузии водорода к поверхности катализатора. Нами решена задача - исключить энергоемкую стадию дегидрирования циклогексанола, что упростит технологию и уменьшит себестоимость продукта. Для этого

необходимо было увеличить конверсию до 100%. Анализ литературных данных показывает, что это возможно осуществить только за счет увеличения удельной поверхности катализатора и ведения процесса в жидкой фазе. Для проведения исследований в качестве катализатора был использован палладий (1,0-2,0 %) нанесенный на активированный уголь. Палладиевые катализаторы готовили нанесением поверхностного слоя металла на различные носители — окись алюминия, уголь, силикагель и т. Для приготовления катализаторов мы использовали хлористые соли палладия- $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Хлорид молибдена- $\text{MoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; Хлорид никеля- $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Хлорид хрома- $\text{CrCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; Хлорид марганца- $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; Хлорид железа- $\text{FeCl}_2$ .

Как показывают результаты исследования, модифицирующие добавки, наряду с активностью значительно увеличивают и стабильность катализаторов. Выявлено, что наибольшей стабильностью обладают многокомпонентные сплавы с добавками молибдена.

С целью определения влияния содержания модификатора опыты проводились при температуре 0 - 200 °С, давлении водорода 4,0 МПа.

Таким образом, оптимальным составом катализатора для гидрирования фенола в жидкой фазе является 1,0% Pd – 1,0% Mo/C и наиболее приемлемым для проведения процесса фенола до циклогексанона является давление водорода 4,0 МПа и температура процесса 170 °С.

- [1] Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Издательство «Химия», Москва 1971
- [2] Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш. Исследование гетерогенных катализаторов гидрирование ароматических углеводородов.// Известия НАН РК. Серия Химическая. – 2010.- № 4. – С. 3-8.
- [3] Ташкараев Р.А, Кедельбаев Б.Ш., Хайдаров М.Х., Кабылбекова А.Т. Исследование процесса получения циклогексанкарбоновой кислоты каталитическим гидрированием бензойной кислоты в жидкой фазе.// Научный вестник Южного региона.- Шымкент. – 2010. № 11.-С.- 3-8.

## ПРОБЛЕМА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД СТОЧНЫМИ ВОДАМИ ЙОШКАР-ОЛИНСКОЙ ТЭЦ-2

**Филиппова С.С., Куликов В.Ю., Репняков В.И., Киреев И.Г.**

*ФГБОУ «Марийский государственный технический университет», 424000, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3;  
IvanovAA@marstu.net*

В Республике Марий Эл (РМЭ) имеется единственное хранилище жидких отходов, которое принадлежит Йошкар-Олинской ТЭЦ-2. Сброс идет с химического цеха, которые включают в себя регенерационные воды после натрий-катионитовых фильтров, нейтрализованные воды после регенерации обессоливающей установки с котлотурбинного цеха, сточные воды с охлаждения пробоотборных точек, охлаждения сетевых насосов, периодического опорожнение циркуляционных систем, сетевых трубопроводов, котлов.

Так как сброс воды хранилище идет преимущественно с химического цеха, то в состав этой воды входят такие загрязняющие вещества, как: нефтепродукты, хлориды, сульфаты, железо, медь, натрий, кальций и др. В связи с критической отметкой заполнения пруда-накопителя предусмотрен сброс воды в обводненный карьер, а затем в реку Малая Кокшага.

Ежемесячные наблюдения за качеством сточных вод в хранилище в период с октября 2007 по декабрь 2010 года показали, что наблюдается превышение концентрации по БПК<sub>полн</sub> до 1,7 ПДК, натрию до 4,9 ПДК, нефтепродуктам до 1,8 ПДК, сухому остатку до 2,8 ПДК и хлоридам до 5,1 ПДК.

Объем сбрасываемых сточных вод в год может достигать 179900 м.куб/год. Сброс сточных вод осуществляется по мере наполнения хранилища через вакуумный водосброс. Последний сброс сточных вод был произведен в 2010 году. После жаркого лета 2010 года уровень воды в хранилище, имеющей общий объем 3,7 млн.м<sup>3</sup> и площадь 303 тыс.м<sup>2</sup> (30,3 га), опустился до безопасной отметки и до настоящего времени потребности в сбросе не возникает.

В случае регулярного сброса сточных вод их хранилища жидких отходов неизбежно загрязнение прилегающих поверхностных и подземных вод. Между тем наблюдения за качеством природных и подземных вод прилегающих к хранилищу имеют результаты единичных наблюдений, которые фиксируют наличие загрязнений характерных для сточных вод хранилища. Это вызывает опасения экологических организаций.

Между тем в РМЭ имеется уникальное для Поволжья естественное озеро Соленое. Свое название озеро Соленое взяло из-за высокого содержания в своей воде минеральных солей. Минерализация озера самая наибольшая из обследованных - 4,24 г/л. В питании этого озера основную роль играют сульфатные воды нижней перми, что и определяет минерализацию водной массы. Зеркало водной поверхности которого имеет площадь 4 га, объем водной массы достигает 252926 куб. м. Вода озера темнокоричневого цвета и малопрозрачна (0,5 м). Заметно резкое послойное разделение: поверхностный слой—сульфатно—натриевый, что соответствует соленым водам, на глубине высокое содержание хлоридов, сульфатов, кальция, аммония, нитритов, сероводорода.

Таким образом, исследователям представлена возможность сравнивать влияние искусственного и естественного водоема, влияние их сильно минерализованных вод на окружающую среду в условиях Республики Марий Эл.

## СОРБЦИЯ ПОЧВОЙ ИОНОВ МЕДИ

Харалдина Е.А., Шумилова М.А.,  
Петров В.Г., Лопатина М.В.

ФГБУН Институт механики УрО РАН, 426067, Россия, г.  
Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34, [mashumilova@mail.ru](mailto:mashumilova@mail.ru)

Важным показателем способности почвы к удержанию загрязнителей в ней является ее ионообменная емкость, что характеризует свойства почвенного поглощающего комплекса (ППК) [1]. Нами проводилось изучение сорбции ионов меди (2+) на образцах почвы, характерных для региона. Ионы меди могут попадать в окружающую среду в результате различных техногенных воздействий, т.к. металл широко применяется в машиностроительной, приборостроительной, металлургической отраслях промышленности, поэтому медь может находиться в отходах, выбросах и сбросах таких производств в различных формах. Сорбцию ионов меди на образцах почвы изучали для растворов медного купороса. Соотношение массы твердой и жидкой фазы составляло примерно Т : Ж = 1 : 3,5. Фазы перемешивались в течении нескольких дней до установления равновесия. Анализ концентрации ионов меди в растворе проводили методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе «Shimadzu-AA7000». На рис. показаны зависимости концентрации ионов меди в растворе от времени контакта фаз для двух образцов почвы. Количество поглощенных ионов меди при сорбции ППК исследуемых образцов почвы определяли по формуле:

$$C_T = \frac{(C_0 - C_p)V}{m},$$

где  $C_T$  — количество сорбированной меди на килограмм почвы, мг/кг;  $C_0$ ,  $C_p$  — исходная и равновесная концентрация ионов меди в растворе соответственно, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$ -объем раствора, ;  $m$ -масса почвы, кг.

В таблице приведены значения  $C_T$  по ионам меди для двух видов почвы. Так как, вероятно, что в сорбции ионов меди

принимают участие гуминовые основания, содержащиеся в почве, то в таблице также приведено отношение  $C_T$  к содержанию гумуса в исследуемых образцах почвы. Из таблицы видно, что значение  $C_T$  было близко к принятому значению ПДК в почве для меди ( ПДК Cu - 3 мг/кг [2]).

Концентрация  $Cu^{2+}$  в растворе, мг/дм<sup>3</sup>

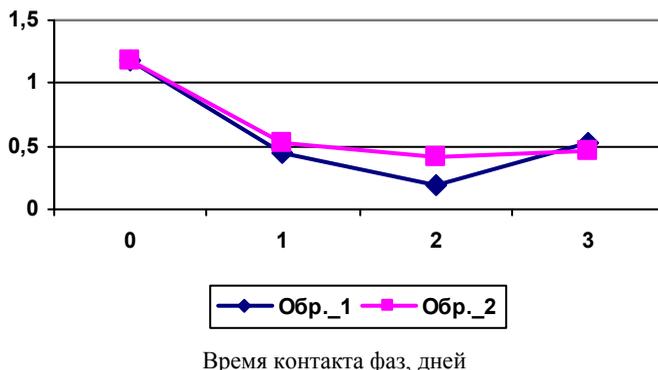


Рис. Зависимости концентрации ионов меди в растворе от времени контакта фаз для двух образцов почвы Т : Ж = 1 : 3,5

Таблица

**Концентрация сорбированных ионов меди для двух видов почвы и её отношение к содержанию гумуса**

Образец почвы	Содержание гумуса, Г, % масс	$C_T$ , мг/кг	$C_T/Г$ , мг/кг
1	3,73	2,52	67,56
2	5,96	2,28	38,26

[1] ГОСТ 17.4.2.03-86. Охрана природы. Почвы. Паспорт почв. – Введ. 01.07.1987, с изменениями от 16.01.2009. – М.: Стандартиформ ,2009. – 4 с.

[2] МУ 2.1.7.730-99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. – Введ. 5.04.99. – М., 1999. – 32 с.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В УСОВЕРШЕНСТВОВАНИИ СХЕМ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Цымбалюк Н. И., Лупашку Ф.Г.

*Институт химии Академии Наук Республики Молдова, MD2028,  
Республика Молдова, г.Кишинев, ул. Академией,3;  
timbaliuc\_nina@yahoo.com*

Одним из наиболее экологичных методов водоподготовки является использование активных углей в процессе очистки природных и сточных вод. Пористая структура и физико-химические свойства адсорбента является основными характеристиками определяющими эффективность использования активных углей.

В данной работе проведены результаты исследования адсорбционных процессов целого ряда загрязняющих воду веществ (красителей, поверхностно-активных веществ, ароматических соединений, ионов тяжёлых металлов) на активных углях, полученных в лабораторных условиях из вторичного сырья сельскохозяйственных предприятий (СА-36, САО-36, CAS-23) и на промышленной марке активного угля (АГ-5).

Концентрацию красителей, ароматических соединений определяли на спектрофотометре UV-VIS, модель JENWAY 6505, а адсорбцию рассчитывали по уравнению (1)Ж

$$a = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация, мг/л;  $C_e$  – равновесная концентрация, мг/л;  $V$  – объём раствора, л;  $m$  – масса угля, г.

Концентрацию ионов тяжёлых металлов определяли осциллополярграфическим методом согласно уравнению (2)

$$C_x = \frac{C_{st}}{H_2 / H_1 \cdot (V_x + V_{st}) / V_{st} - V_x / V_{st}}, \quad (2)$$

где:  $C_{st}$  – концентрация стандартного раствора;  $H_1$  – исходная высота волны;  $H_2$  – высота волны после добавления стандартного раствора;  $V_x$  – объем исследуемого раствора;  $V_{st}$  – объем добавленного стандартного раствора.

В представленной работе был исследован процесс сорбции ионов тяжёлых металлов ( $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) из однокомпонентных водных растворов и из смеси с о-нитроанилином или п-нитрофенолом на исходном активном угле СА-36 и на окисленном образце САО-36. Анализ полученные результатов позволил установить, что ионы тяжёлых металлов и молекулы ароматических соединений иммобилизируются раздельно на поверхности окисленных активированных углей. Сорбция ионов тяжёлых металлов осуществляется посредством кислотных функциональных групп на поверхности активных углей на основе ионного обмена и/или образования донор-акцепторных связей с кислородом кислотных групп. Адсорбция ароматических соединений осуществляется на гидрофобной части активных углей посредством дисперсионных сил.

Полученные результаты по исследованию иммобилизации ионов тяжёлых металлов и ароматических соединений позволяют нам предложить для усовершенствования схем очистки сточных вод от такого рода загрязнителей целесообразность добавления фильтра с окисленным активным углём.

Эффективность использования активных углей в процессе очистки текстильных сточных вод значительно повышается если после коагуляции удаётся снизить концентрацию красителей до значений ниже критической концентрации мицелообразования. Для извлечения оставшихся после коагуляции веществ были использованы активные угли: САС-23 (полученный из персиковых косточек) и АГ-5. Установлено превосходство адсорбционных свойств активированного угля САС-23 в сравнении с промышленным АГ-5 для изученной пробы сточных вод. На основе полученных результатов предложено усовершенствовать схемы очистки текстильных сточных вод добавлением фильтра с активированным углём.

# УТИЛИЗАЦИЯ ИРРИТАНТОВ 2-ХЛОР-1-ФЕНИЛЭТАНОНА-1 И 2-ХЛОРБЕНЗИЛИДЕНМАЛОНОНИТРИЛА

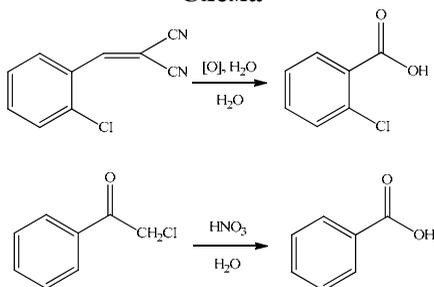
Шевердов В.П., Ростилова Е.А., Насакин О.Е.

<sup>a</sup>ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», 428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр., 15; [SheverdovVP@yandex.ru](mailto:SheverdovVP@yandex.ru)

На складах Министерства обороны Российской Федерации имеются запасы 2-хлор-1-фенилэтанона-1 (CN) и 2-хлорбензилиденмалоннитрила (CS), которые необходимо утилизировать [1]. Известный способ утилизации CS и CN заключается во взаимодействии их в присутствии каталитических количеств пиперидина с получением 2-фенил-3-хлор-4-(2-хлорфенил)-5-циано-6-амино-4*H*-пирана [2]. Однако это вещество не применяется в каких-либо производствах и не имеет практически важных свойств.

Мы разработали новые способы утилизации CS и CN с получением практически важных веществ: 2-хлорбензойной кислоты и бензойной кислоты.

## Схема



Реакции проводятся без использования органических растворителей и адаптированы к быстрому внедрению в производство. 2-Хлорбензойная кислота используется в производстве лекарственных препаратов циклоферон, диклофенак, органического полупроводника акридон, а также как полупродукт для красителей и пестицидов. Бензойная

кислота служит для получения бензоилхлорида, фенола, бензоатных пластификаторов, используется как консервант, применяется в медицине при кожных заболеваниях, как наружное антисептическое (противомикробное) и фунгицидное (противогрибковое) средства.

[1] Федеральная целевая программа промышленной утилизации вооружения и военной техники. Приложение №1-8. Целевая программа промышленной утилизации вооружения и средств радиационной, химической и биологической защиты М.: 2002. – 145 с.

[2] Патент РФ №2359724 от 01.11.2007. Мигачев Ю.С., Мигачев А.С., Сорокин П.А., Синькелев А.П., Соловых С.Н., Кузнецова С.В., Львов А.Н. Способ утилизации 2-хлор-1-фенилэтанола-1.

## **ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ЗОЛОТХОДОВ УГОЛЬНОЙ ТЭС**

**Шевурдяев О.Н., Гвоздев В.М., Приб А.С.**

*ФГБОУ «Московский государственный открытый  
университет им. В.С Черномырдина», 107996, Россия, Москва,  
ул. Павла Корчагина д.22.  
[olegn3711@mail.ru](mailto:olegn3711@mail.ru), [vera3711@mail.ru](mailto:vera3711@mail.ru)*

Для оценки экологической безопасности были проведены испытания золы с электрофильтров ТЭЦ – 22- филиал ОАО «Мосэнерго» в ФГУ здравоохранения «Центр гигиены и эпидемиологии в Московской области», которое выдало сертификат соответствия золы требованиям нормативных документов и санитарно – эпидемиологическое заключение о соответствии золы государственным санитарно – эпидемиологическим правилам и нормативам и её можно использовать в качестве компонента для изготовления строительных материалов и изделий. В сертификате указано соответствие содержания металлов (Ca, Mn, Cu, Ni, Hg, Pb, Cr, Zn) и мышьяка, что подтверждает нетоксичность золы.

Радиационная безопасность золы с электрофильтров ТЭЦ – 22 – филиал ОАО «Мосэнерго» подтверждается: 1) заключением Мос НПО «Радон»: согласно нормам

радиационной безопасности зола относится к материалам 1 - го класса и может быть использована во вновь строящихся и общественных зданиях и не относится к веществам, попадающих под категорию радиоактивных отходов; 2) санитарно – эпидемиологическим заключениям Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека о соответствии золы санитарным правилам по нормам радиационной безопасности НРБ – 99.

Таким образом, зола от сжигания твердого топлива на ТЭЦ - 22 является экологически и радиационнобезопасным, экономичным минеральным продуктом и тем самым конкурентно способным на внутреннем рынке в сравнении с промышленными минеральными наполнителями.

## **СНЕЖНЫЙ ПОКРОВ КАК ЕСТЕСТВЕННЫЙ ИНДИКАТОР ЗАГРЯЗНЕНИЯ ГОРОДСКОЙ СРЕДЫ НА ПРИМЕРЕ г. ИЖЕВСКА**

**Шумилова М.А., Садиуллина О.В.**

*ФГБУН Институт механики УрО РАН, 426067 Россия, г.  
Ижевск, ул.Т.Барамзиной, 34;  
mashumilova@mail.ru*

В последние годы в качестве объекта мониторинга состояния атмосферы все чаще используют снежный покров как интегральный показатель загрязненности атмосферы на территориях, характеризующихся наличием устойчивого снежного покрова в течение длительного времени. Снег выступает в качестве природного концентратора поллютантов, поступающих воздушным путем. Содержание загрязняющих веществ в нем на 2-3 порядка выше по сравнению с атмосферным воздухом [1], что позволяет определять их концентрацию довольно простыми методами с высокой степенью достоверности. До весеннего миграционного цикла загрязняющие вещества оказываются законсервированными в снежном покрове. В период весеннего половодья эти вещества поступают в природные среды, в основном, воду и почву,

загрязняя их. Следовательно, химический анализ снега позволит предсказать состав будущих мигрантов в различных природных объектах городских ландшафтов. Снег как объект мониторинга незаменим при установлении источников загрязнения, а также при определении области влияния этих загрязнений.

Как показали проведенные нами ранее исследования [2], максимальные концентрации загрязняющих веществ находятся на расстоянии 5 м от проезжей части, что связано со спецификой работы снегоуборочной дорожной техники, сдвигающей снег к лотковой части дорог и откидывающей его на расстояние 5-10 м.

Для отбора снежных проб в период максимального влагозапаса перед началом таяния снега – ориентировочно в середине или в конце марта - нами были выбраны 4 городские зоны, подверженные разным видам техногенного воздействия. Для возможности изучения динамики поллютантов на протяжении нескольких лет, когда количество осадков меняется, абсолютные значения использовать представляется некорректным. Геохимическая индикация загрязнения снежного покрова основывалась в первую очередь на сравнении содержания поллютантов загрязненных городских проб с их фоновыми аналогами с помощью коэффициента концентрации химических элементов  $K_c$ , показывающим кратность превышения содержания рассматриваемого показателя в точке апробирования над его содержанием в аналогичной природной среде на фоновом участке. Фоновый участок выбирали на территории, практически не подвергающейся загрязнению или испытывающей его в минимальной степени. Для изучения загрязнения снежного покрова в перечисленных выше зонах нами были отобраны снежные пробы по единой методике [3]. При анализе талой воды возможно использование методик, применяемых при анализе вод. Химические анализы выполнялись по стандартным методикам.

В соответствии с найденными экспериментальными данными химического состава снежного покрова на протяжении 2009-12 г.г., и используя коэффициенты концентрации химических соединений (взвешенные вещества, жесткость, сухой остаток, ХПК, рН, хлориды, сульфаты, нитраты, ионы

аммония, меди, свинца, кадмия, марганца, цинка, хрома, железа, кобальта, никеля и др.) нами составлены ряды аномальности загрязняющих веществ городского ландшафта различных районов г.Ижевска. Полученные ряды свидетельствуют, что в снежных пробах исследуемых зон города основные загрязнения приходится на минеральные соли и пыль, а это, в свою очередь, отражает состав техногенных выбросов в городскую среду.

[1] Систер В.Г., Корецкий В.Е. Инженерно-экологическая защита водной системы северного мегаполиса в зимний период. М. : изд. МГУЭИ, 2004. 159 с.

[2] Шумилова М.А., Жиделева Т.Г. Особенности загрязнения снежного покрова вблизи крупных автомагистралей г.Ижевска // Вестн. Удм. ун-та. 2010. Вып. 2. С.90-97.

[3] Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман М.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. Л.: Гидрометеозидат, 1985. 181 с.

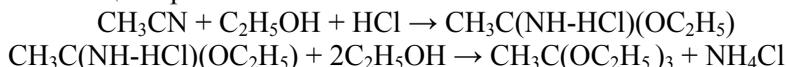
## **ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ АЛКОГОЛИЗА ИМИДОЭФИРА С ОБРАЗОВАНИЕМ ТРИЭТИЛОРТООЦЕТАТА**

**Эндюськин В.П., Лукин П.М.**

*ФГБОУ ВПО «ЧГУ им. И.Н. Ульянова», 428015, Россия, г.  
Чебоксары, Московский пр., 15; [andyuskin@mail.ru](mailto:andyuskin@mail.ru)*

В литературе описано много способов получения триэтилортоацетата (ТЭОА) [1,2]. Наибольшее распространение получил способ получения ТЭОА из ацетонитрила. Способ основан на реакции Пиннера [3-6], по которой прибавление сухого хлористого водорода к смеси нитрила и спирта в отсутствие воды приводит к образованию солянокислой соли имидоэфира и далее после обработки спиртом получают ТЭОА.

Реакция протекает по схеме



Однако по всем описаниям предполагается довольно длительное время реакции (1-2 суток). В связи с этим актуален вопрос сокращения времени реакции и тем самым интенсификации процесса.

В связи с этим, была предпринята попытка интенсификации процесса путем разделения стадий получения ТЭОА на гидрохлорирование и алкоголиз с выделением гидрохлорида имидоэфира в кристаллическом виде и последующим изучением кинетики его алкоголиза.

Исследование кинетики алкоголиза имидоэфира проводили при 70°C и при мольном соотношении имидоэфир: этанол от 1:4 до 1:8. Имидоэфир получали гидрохлорированием ацетонитрила в присутствии спирта, далее отфильтровывали, отжимали и хранили над щелочью в эксикаторе. Массовая доля основного вещества составляла не менее 95%. Этанол использовали абсолютированный с содержанием влаги не более 0.2%.

Из рисунка видно, что при повышении мольного соотношения имидоэфира и спирта с 1:4 до 1:6 максимально достигнутый выход ТЭОА увеличивается с 40 до 54%. Дальнейшее увеличение содержания спирта на стадии алкоголиза, с одной стороны, приводит к некоторому снижению максимального выхода ТЭОА, а с другой стороны дополнительному введению спирта, что разбавляет массу и является при промышленном внедрении необходимостью отпарки большого количества растворителя, уменьшения съема с единицы объема оборудования.

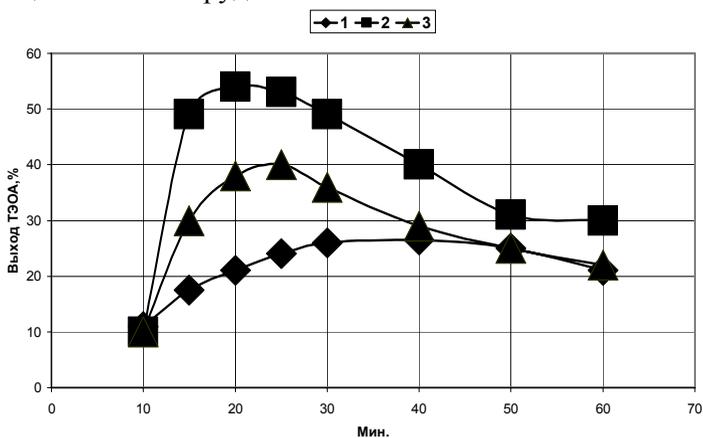


Рис. Зависимость выхода ТЭОА от времени выдержки в расчете на загруженный ИЭ,%, при 70 °С и мольном соотношении имидоэфир:этанол: 1 - 1:4, 2 - 1:6, 3 - 1:8.

Таким образом, исходя из экспериментальных данных, при проведении процесса алкоголиза имидоэфира этиловым спиртом при температуре, близкой к кипению реакционной массы (70°C), наиболее оптимальное соотношение имидоэфир:спирт составляет 1:6 (кривая 2). При этом максимальный выход ТЭОА (54%) достигается за 15-20 минут.

- [1] Кауфман, Джеджер. Синтезы органических препаратов. ИЛ, - М., сб. 1., 1949, с. 554.
- [2] Ясницкий В.Г., Саркисянс Р.А., Иванюк Е.Г., ЖОХ, 1964, 34, с. 1940.
- [3] MeElvain S.M., Schroeder J.P. J.Am.Chem.Soc., 1949, 71, p 40.
- [4] MeElvain S.M., Aldridge C.L. J.Am.Chem.Soc., 1953, 75, p.3987.
- [5] Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов. М.-Химия, 1972, с.97.
- [6] Biernocki W., Cdule A. Poli. J.Chem., 1984, 58(1,2,3), p.283.

## Содержание

ЖИЗНЬ, ОТДАННАЯ НАУКЕ Насакин О.Е., Васильева Т.В., Митрасов Ю.Н. ....	5
<b>СЕКЦИЯ 1. Фундаментальные и прикладные исследования химии органических, элементоорганических и неорганических соединений</b> .....	<b>9</b>
РЕГИОНАПРАВЛЕННОСТЬ РЕАКЦИИ ЭФИРОВ АЦИЛПИРОВИНОГРАДНЫХ КИСЛОТ С ГИДРАЗИДАМИ Алексеев В.В., Пакальнис В.В., Якимович С.И., Зерова И.В. ....	10
СИНТЕЗ 4-АМИНО-2-АРИЛ-6-ХЛОРПИРИДИН-3,5-ДИКАРБОНИТРИЛОВ НА ОСНОВЕ АРИЛИДЕНПРОИЗВОДНЫХ ДИМЕРА МАЛОНОНИТРИЛА Алексеева А.Ю., Бардасов И.Н. ....	12
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТЫ МЕДИ (III) Аль Ансари С.В., Смирнова Л.Г., Смирнов А.К. ....	13
ТЕРМОДИНАМИКА $\sigma$ -СЕМИХИНОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА Арапова А.В., Смирнова Н.Н., Бубнов М.П., Скородумова Н.А., Абакумов Г.А. ....	14
ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТОЛУОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ Асилова Г.М. ....	15
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ Афонина А.В., Забудьков С.Л., Медведева М.В., Финаенов А.И. ....	16
ПРИМЕНЕНИЕ СТАЛИ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДА, ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ БИСУЛЬФАТА ГРАФИТА Афонина А. В., Финаенов А. И., Краснов В.В. ....	18
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕЛЕНОГЕРМАНАТОВ СЕРЕБРА Бабанлы М.Б., Юсипов Ю.А., Алвердиев И. Дж., Алиева З.М. ....	20
ТЕЛЛУРИДЫ ТАЛЛИЯ С ЛАНТАНОИДАМИ И НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ФАЗЫ НА ИХ ОСНОВЕ Бабанлы М.Б., Имамалиева С.З., Гасанлы Т.М. ....	21
КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА БЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ Байжуманова Т.С., Тунгатарова С.А., Жумабек М. ....	22
ЭФИРЫ $\alpha$ -НИТРОКОРИЧНЫХ КИСЛОТ В РЕАКЦИЯХ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ $\beta$ -ДИКЕТОНАМИ Байчурина Л.В., Семененко М.А., Байчурин Р.И., Абоскалова Н.И., Берестовицкая В.М. ....	24
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ «СЭНДВИЧЕВОГО» ТИПА, СОДЕРЖАЩИХ ТЕТРААНТРАХИНОНПОФИРАЗИНОВЫЙ И ФТАЛОЦИАНИНОВЫЙ ФРАГМЕНТЫ Безрукова М.Н., Борисов А.В., Знойко С.А., Шапошников Г.П. ....	25
НОВЫЙ РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ 3 <i>N</i> -ПИРРОЛОВ Беликов М.Ю., Ершов О.В. ....	26

4-ОКСОАЛКАН-1,1,2,2-ТЕТРАКАРБОНИТРИЛЫ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРРОЛО[3,4- <i>d</i> ]ПИРИДИНА Беликов М.Ю., Ершов О.В. ....	27
ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КРЕМНИЙПРОИЗВОДНЫХ ДИАЗОЛОВ Белова Л.О., Плетнева М.В., Кирилин А.Д. ....	28
СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Ba_2Sc_2O_5$ Белова К.Г., Астапова Д.В., Кочетова Н.А. ....	30
МАКРОГЕТЕРОЦИКЛЫ С ФРАГМЕНТАМИ АМИНОИМИНА ФЕНИЛИНДАНДИОНА И ДИАМИНАМИ ДИАРИЛЬНОГО РЯДА Березина Г.Р., Романовская А.О. ....	31
СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕАКЦИЙ КОНДЕНСАЦИИ 2-Х АТОМНЫХ ФЕНОЛОВ С АМИДАМИ КИСЛОТ ТРЁХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА Блохин Ю.И., Корнилов К.Н., Акилин А.В., Осипова Ю.В., Багаутдинов А.М., Табардак М.В., Любимов И.А., Абрамов И.А. ....	33
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-(3-ЭТОКСИПРОПИЛ)-5-АРИЛ-4-(4- МЕТОКСИФЕНИЛ)-3-ГИДРОКСИ-3-ПИРРОЛИН-2-ОНОВ С П- ХЛОРАНИЛИНОМ Бобылева А.А., Гейн В.Л., Левандовская Е.Б., Вахрин М.И. ....	35
ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И d- МЕТАЛЛОВ Бричков А.С., Бричкова В.Ю., Козик В.В. ....	37
СИНТЕЗ ДИМЕРОВ ЦИКЛОГЕКСЕНА В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТОВ Бубённых С.В., Низаметдинова Э.Р., Григорьева Н.Г. ....	39
СИНТЕЗ ЭПОКСИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ 4-МЕТИЛ- 1,2-ЦИКЛОГЕКСАНДИОНДИОКСИМА Будагова Р.Н., Зейналов С.Б., Касумова Н.А., Гусейнов Э.Р. ....	41
СИНТЕЗ 1,1-БИС(ОКСИМЕТИЛ)-3-ЦИКЛОГЕКСЕН-18-КРАУН-6 ЭФИРОВ Будагова Р.Н., Насири Ф.М., Абдуллаева М.И., Садыхова Г.К., Гусейнов Э.Р. ....	42
ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ДИКЛОФЕНАКА НАТРИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ Бычкова С.А., Катровцева А.В., Козловский Е.В. ....	43
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ IA, IIA ГРУПП С $\gamma$ – БУТИРОЛАКТАМОМ (БЛ) Ванина Г.Е., Венсковский Н.У. ....	44
К СИНТЕЗУ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ТИАДИЗОЛЬНОГО РЯДА Васильева Т.В., Осипова М.П., Лещинский Д.И. ....	46
КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КАОЛИНОВОГО И НЕФЕЛИНОВОГО СЫРЬЯ ХЛОРНЫМ СПОСОБОМ Ветчинкина Т.Н., Лайнер Ю.А. ....	48
ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЕСКАЛЬЦИЕВОГО СВЯЗУЮЩЕГО	

Ветчинкина Т.Н., Лайнер Ю.А. ....	50
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ 4-ГИДРОКСИ-3,5-ДИ-ТРЕТ- БУТИЛБЕНЗИЛИДЕНХЛОРИДА СО ВТОРИЧНЫМИ ХЛОРОСФИНАМИ	
Газизов М.Б., Исмагилов Р.К., Шамсутдинова Л.П., Тараканова А.Л. ....	52
ОСОБЕННОСТИ АММОНОЛИЗА ТЕТРАХЛОРИДА ГЕРМАНИЯ	
Галкин М.С., Зеленцов С.В. ....	54
ФАЗОВЫЙ КОМПЛЕКС СИСТЕМЫ $\text{KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2\text{-NaCl-KCl}$	
Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиева П.Н. ....	56
ПОЛУЧЕНИЕ КОАГУЛЯНТОВ ИЗ НЕТРАДИЦИОННЫХ ВИДОВ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ	
Гетманцев С.В., Сычев А.В., Рашковский Г.Б., Лайнер Ю.А., Мильков Г.А., Усманов Р.С. ....	57
ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ГЛИЦИНА С ИОНАМИ КОБАЛЬТА (II) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ	
Горболетова Г.Г., Метлин А.А. ....	59
РЕАКЦИИ 1-АЛКЕНИЛТРИХЛОРОСФОНИЙ ГЕКСАХЛОРОСФАТОВ С 2-АМИНОЭТАНОЛОМ	
Гордеева И.В., Митрасов Ю.Н., Кондратьева О.В., Лукичева Н.А. ....	60
ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНЫХ КИСЛОТ	
Гридчин С.Н. ....	61
СИНТЕЗ АЛКИЛ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-АМИНОБУТА-1,3-ДИЕН-1,1,3- ТРИКАРБОНИТРИЛОВ	
Гришанов Д.А., Бардасов И.Н. ....	62
ТРИАЗОЛОХИНАЗОЛИНЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИГИДРОНАФТАЛИНОВ	
Гулай Т.В., Пиотухович Е.А., Голиков А.Г. ....	63
ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЦЕРИЯ(III) С 1-ФЕНИЛ-2,3- ДИМЕТИЛ-ПИРАЗОЛОН-5-АЗО-4-ПИРОЛАЛЛОЛА В ПРИСУТСТВИИ 8- ОКСИХИНОЛИНА	
Гаджиева С.Р., Гусейнов Ф.Э., Ахундова М.Т., Чырагов Ф.М., Эфендиева А.Ш. ....	65
ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА НА Pt-Ru КАТАЛИЗАТОРАХ НА НОСИТЕЛЕ В ПРОЦЕССАХ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ, ПАРОКИСЛОРОДНОЙ И ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА	
Досумов К., Тунгатарова С.А., Байжуманова Т.С., Жумабек М. ....	66
1D ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ $[\text{Zn}_2\text{Ln}]$ (Ln = Eu, Tb) С N-ДОНОРНЫМИ МОСТИКОВЫМИ ЛИГАНДАМИ	
Егоров Е.Н., Кискин М.А., Гольдберг А.Е., Козюхин С.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л. ....	68
ИКС ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА НА ВАНАДИЙ- МОЛИБДЕН-ФОСФОРНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ	
Ергазиева Г.Е. ....	70
ВОВЛЕЧЕНИЕ ЦИАНОГРУППЫ В ПРЕВРАЩЕНИЯ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ	

ПРОСТРАНСТВЕННЫМ СБЛИЖЕНИЕМ С ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППОЙ Еремкин А.В. ....	71
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ТЕТРАХЛОРФЕРАТ- И ГЕКСАФТОРФОСФАТ-АНИОНАМИ Журавлев О.Е., Морозихина Т.А. ....	73
4-ТРЕТ-БУТИЛ-5-НИТРОФТАЛОНИТРИЛ И МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНЫ НА ЕГО ОСНОВЕ Журавлева Ю.М. Кузмина Е.Л., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Шалина А.В., Абрамов И.Г. ....	74
ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ГРАФИТА В СОЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ Забудьков С.Л., Финаенов А.И., Яковлев А.В., Медведева М.В. ....	75
ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ N-2-ХЛОРФЕНИЛ-6-АРИЛ-4-МЕТИЛ-2- ТИОКСО(ОКСО)-1,2,3,6-ТЕТРАГИДРОПИРИМИДИН-5-КАРБОКСАМИДОВ Замараева Т.М., Гейн В.Л., Холкин И.В., Федотов А.Ю. ....	77
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА Заур Э.А. ....	79
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАЛАТА ЖЕЛЕЗА (III) И НЕОДИМА Зеленов В.И., Стороженко Т.П., Шабанова И.В. ....	80
ОКИСЛЕНИЕ ДИЭТИЛ 2-АРИЛ-4-ГИДРОКСИ-4-МЕТИЛ-6- ОКСОЦИКЛОГЕКСАН-1,3-ДИКАРБОКСИЛАТОВ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА Зинина Е.А., Сорокин В.В. ....	81
ТЕРМОГЕТЕРОЛИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МАСЕЛ Золотов В.А. ....	82
ИССЛЕДОВАНИЕ ТАУТОМЕРИИ ИМИНОПРОИЗВОДНЫХ $\alpha$ - ОКСИАЦЕТОФЕНОНА НЕЭМПИРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ Иванов Ю.В. ....	84
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ Иевлев М.Ю., Липин К.В., Ершов О.В. ....	86
[4-(ДИЭТИЛАМИНО)ФЕНИЛ]ДИХЛОРФОСФИН. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА Измайлова А.Р., Газизов М.Б., Багаутдинова Д.Б., Ибрагимов Ш.Н., Хайруллина О.Д. ....	88
СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИСИЛАНОВ Исмаил-заде А.Ф., Пиркулиева М.С., Мустафаева Н.А., Мустафаев М.М. ....	89
НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭПОКСИСИЛАНОВ Исмаил-заде А.Ф., Джавадова С.Г., Сарыев Г.А. ....	91
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ $Vi_{3-x}Y_xNb_{1-y}Mo_{7\pm\delta}$ Каймиева О.С., Шатохина А.Н., Буянова Е.С., Жуковский В.М. ....	92
ФОСФАТЫ И ФОСФАТОСИЛИКАТЫ РОМБООРИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ С АКТИВНЫМ ЦЕНТРОМ $Eg/Yb$ ДЛЯ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ Канунов А.Е., Горшкова Е.Н. ....	94

СИНТЕЗ ПИПЕРИДИНО-3-ФЕНОКСИФЕНИЛАМИДИНА Каратаева Е.А., Корчагина Т.К., Попов Ю.В. ....	96
ГИДРОЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,2,3,3- ТЕТРАЦИАНОЦИКЛОПРОПИЛКЕТОНОВ Каюков Я.С., Бардасов И.Н. ....	97
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-АЦИЛ(АРОИЛ)-1,1,3,3- ТЕТРАЦИАНОПРОПЕНИДОВ С ГИДРОСУЛЬФИДОМ НАТРИЯ Каюков Я.С., Карпов С.В., Григорьев А.А. ....	99
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-АЦИЛ(АРОИЛ)-1,1,3,3- ТЕТРАЦИАНОПРОПЕНИДОВ С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ Каюков Я.С., Карпов С.В., Захарова А.А. ....	100
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-АЦИЛ(АРОИЛ)-1,1,3,3- ТЕТРАЦИАНОПРОПЕНИДОВ С ИОДОВОДОРОДОМ Каюков Я.С., Карпов С.В., Иванова О.И. ....	101
НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ОСНОВНОМ ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ Кирилин А.Д., Шелудяков В.Д., Белова Л.О. ....	102
ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПИЩЕВАХАРИДА ЦВЕТКОВ ПИЖМЫ ОБЫКНОВЕННОЙ Кириченко Е.Е., Сычев И.А., Фролова М.А. ....	104
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ РЯДА ЦИКЛОАЛКАНОВ В РАМКАХ QTA1M Коробейников П.А., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. ....	106
НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ РЕЗОРЦИНАРЕНА Краснова Е.Г., Ивкова Г.А., Зиганшина А.Ю., Коновалов А.И. ....	108
СИНТЕЗ 3,1-БЕНЗОКСАЗИНОВ НА ОСНОВЕ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ Красько С.А. ....	109
НОВЫЕ ДЕЗИНФЕКТАНТЫ НА ОСНОВЕ ПЕРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА Крупина Н.С., Соколова И.С., Зиновьева Е.Г., Ефимов В.А., Сапожников С.П. ....	110
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФЕНИЛФОСФАЗИНОВ АДАМАНТАНОИЛДИАЗОМЕТАНА С ПРОИЗВОДНЫМИ ФУРАН-2,3-ДИОНА Кузнецов А.С., Пулина Н.А., Рубцов А.Е. ....	111
ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ НЕНАСЫЩЕННОСТИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ НА РЕЗУЛЬТАТ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С <i>m</i> -ХЛОРНАДБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ И ОЗОНОМ Куковинец О.С., Плакушкина Д.Ю., Ямансарова Э.Т., Абдуллин М.И. ....	112
ПОВЫШЕНИЕ ОСНОВНОСТИ ГИДРОКСОХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ Лайнер Ю.А., Мильков Г.А., Самойлов Е.Н., Усманов Р.С., Гетманцев С.В., Сычев А.В., Рашковский Г.Б. ....	114
3-МЕТИЛ-4-НИТРО-3-ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИД В РЕАКЦИЯХ С АЦИЛГИДРАЗИНАМИ	

Лапшина Л.В., Ефремова И.Е. ....	116
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДОВ ИНДИИ И МЕДИ ГИДРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ	
Левашова Е.В., Туленин С.С., Марков В.Ф. ....	117
ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРЕКИСНЫХ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА МОНОТЕРПЕНОВ В СМЕСИ МЕТАНОЛ – ВОДА	
Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Боцман Л.П., Ишмуратов Г.Ю. ....	119
РЕАКЦИИ 1-АЛКЕНИЛТРИХЛОРФОСФОНИЙ ГЕКСАХЛОРФОСФАТОВ С 2,2',2"-НИТРИЛОТРИЭТАНОЛОМ	
Лукичева Н.А., Митрасов Ю.Н., Кондратьева О.В., Гордеева И.В., Каткова Е.А., Михайлова Т.В. ....	120
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ПРОИЗВОДНОГО ТЕНОИЛТРИФТРОАЦЕТОНА [C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S]	
Магеррамов А.М., Алиева Р.А., Марданова В.И., Курбанов А.В., Гусейнов Ф.Е., Чырагов Ф.М. ....	121
ОДНОРЕАКТОРНЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА 2-АРИЛБЕНЗИМИДАЗОЛА И ЕГО <i>O</i> - И <i>S</i> -СОДЕРЖАЩИХ АНАЛОГОВ	
Макаренко С.В., Елисеенко С.С., Шевченко А.Д., Берестовицкая В.М. ....	122
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-ГАЛОГЕНПИРИДИН-3,4-ДИКАРБОНИТРИЛОВ С ОКСИМАТАМИ	
Максимова В.Н., Ершов О.В., Липин К.В. ....	123
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ YbBi <sub>2</sub> - Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	
Максудова Т.Ф., Аждарова Д.С., Кули-заде Э.С., Рагимова В.М. ....	124
ОКСО-1,5-ДИКЕТОНЫ В РЕАКЦИЯХ С АЗОТИСТЫМИ РЕАГЕНТАМИ	
Маркова Л.И., Сердюкова Т.Н. ....	126
СИНТЕЗ 5-АРИЛ-4-(2-ГЕТЕРОИЛ)-3-ГИДРОКСИ-1- (2-ТИАЗОЛИЛ)-3-ПИРРОЛИН-2-ОНОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С <i>o</i> -АМИНОФЕНОЛОМ	
Марьясов М.А., Силина Т.А., Гейн В.Л. ....	128
ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ В СИНТЕЗЕ АЗОЛОЦИКЛАНПИРИМИДИНОВ	
Матвеева А.А., Батова Н.А., Борисова Н.О., Кривенько А.П. ....	130
РЕАКЦИИ 1-АЛКЕНИЛТРИХЛОРФОСФОНИЙ ГЕКСАХЛОРФОСФАТОВ С 2,2'-ИМИДОДИЭТАНОЛОМ	
Митрасов Ю.Н., Смолина И.Н., Лукичева Н.А., Гордеева И.В. ....	131
СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИАЗАТРИЦИКЛО[6.4.0.0 <sup>4,9</sup> ]ДОДЕКАНОВ	
Морозова Е.В., Атрощенко Ю.М., Шахкельдян И.В., Якунина И.Е., Стёмпинь Н.Д. ....	132
ХЛОРГИДРИНИРОВАНИЕ МОНО- И ДИХЛОРОЛЕФИНОВ В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ	
Мурадов М.М., Ашурова Н.Д., Бакирова К.А., Назарова М.К., Ашуров Д.А. ....	133
О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИОРГАНОСИЛАНОВ С МОНОАЛЛИЛОВЫМ ЭФИРОМ ФУМАРОВОЙ КИСЛОТЫ	
Мустафаев М.М., Джавадова С.Г., Алиева С.Г., Сарыев Г.А. ....	135

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ АНТИОБРАСТАЮЩИХ СВОЙСТВ ОЛОВА И ГАЛОИДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ	
Мустафаев М.М., Дунямалыев А.Д., Пиркулиева М.С., Гахраманов Р.Ф. ....	137
ЭЛЕКТРОПЕРЕКЛЮЧАЕМОЕ СВЯЗЫВАНИЕ МЕТИЛВИОЛОГЕНА ТЕТРАФЕРРОЦЕНОВЫМ ОКТАКАРБОКСИЛАТНЫМ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОМ	
Мухитова Р.К., Коршин Д.Э., Харламов С.В., Латыпов Ш.К., Янилкин В.В., Зиганшина А.Ю., Коновалов А.И. ....	139
РЕАКЦИЯ 2,2,2-ТРИХЛОРБЕНЗО-1,3,2-ДИОКСАФОСФОЛА С ДИАЦЕТИЛЕНОМ	
Немтарев А.В., Макарова Ж.Ю., Миронов В.Ф. ....	140
БИСДИТИОФОСФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПЛЮМБИЛОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НА ОСНОВЕ РЕЗОРЦИНА И 1,3-БИС(2-ГИДРОКСИЭТОКСИ)БЕНЗОЛА	
Низамов И.С., Никитин Е.Н., Сабирзянова Г.Р., Габдуллина Г.Т., Захаров И.С., Маргулис А.Б., Ильская О.С., Бурилов А.Р., Пудовик М.А. ....	142
ГРАФОВАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА СВОЙСТВ АЛКИЛСИЛАНОВ НА ОСНОВЕ АДДИТИВНОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВКЛАДОВ	
Нилев Д.Ю., Смоляков В.М. ....	144
ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ЭЛЕКТРОЛИТ-N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН-ВОДА	
Новиков А.Н., Рассохина Л.Ю. ....	146
ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ <i>l</i> - И <i>m</i> -НИТРОКОРИЧНЫХ АЛЬДЕГИДОВ С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ	
Орлинсон Б.С., Брунилин Р.В., Махаева Т.А. ....	148
КОНДЕНСАЦИЯ БЕНЗИЛФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДОМ	
Павлов Г.П., <u>Кормачев В.В.</u> ....	149
СИГМА-КОНСТАНТЫ ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛАЗОГРУППЫ	
Павлов Г.П., <u>Кормачев В.В.</u> ....	151
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ С КЕТОННЫМИ ГРУППАМИ	
Петров А.Е., Лапин В.О. ....	152
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЛЕНКИ В СИЛИКОФОСФАТНЫХ СИСТЕМАХ	
Петровская Т.С. ....	153
О СТЕПЕНИ ПОЛИЯДЕРНОСТИ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ	
Повар И.Г. ....	155
ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ОСНОВНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БИОТОПЛИВ ОТ СОДЕРЖАНИЯ МОНОАТОМНЫХ СПИРТОВ	
Повар И., Черемпей В., Пинтилие Б., Цымбалюк Н., Спыну О., Лупашку Ф., Хэбэшеску И. ....	157
БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНОМОЧЕВИН, СОДЕРЖАЩИЕ NO-ГЕНЕРИРУЮЩИЙ ФРАГМЕНТ	
Прошин А.Н., Вишневская Е.М., Серков И.В. ....	159

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 6-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДОКСИНА	
Пугачев М.В., Штырлин Н.В., Штырлин Ю.Г. ....	161
ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИХЛОР-2-ПЕНТЕН-1,5-ДИОНОВ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ФИНКЕЛЬШТЕЙНА	
Пчелинцева Н.В., Меньшова М.А. ....	163
ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ГРУПП ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА ТИОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	
Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. ....	165
СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ ГРУПП НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ	
Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. ....	167
КОМПОЗИТНЫЕ КАТОДЫ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ( $x = 0; 0.2$ ) ДЛЯ ТВЕРДОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
Сарычева Н.С., Цветков Д.С. ....	169
НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ЭКСТРАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ	
Свитовый В.М. ....	171
ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЧЕРЕЗ ИНТЕРФЕЙС В СИСТЕМЕ $In_2(MoO_4)_3 - MoO_3$	
Селенских Я.А., Пестерева Н.Н. ....	172
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЯРНЫХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАГЕНТОВ ИНДУКТИВНЫМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	
Семихина Л.П., Москвина Е.Н., Кольчевская И.В. ....	174
ДВОЙНОЙ ОРТОФОСФАТ НАТРИЯ – АММОНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЙ ИЗ ВОДНО-АММИАЧНОГО РАСТВОРА	
Сеник И.Н., Ляховская Н.А., Жиляк И.Д., Коваль В.А. ....	175
ФОТОХИМИЧЕСКИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПАДА 2-АЗИДОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ	
Синягина Д.Ю., Плехович С.Д., Будруев А.В. ....	177
ФОСФОРИРОВАННЫЙ ТЕТРАЦИАНОПРОПЕН В СИНТЕЗЕ ЦИАНОСОДЕРЖАЩИХ ПИРИДИНОВ	
Скворцов Д.М., Васильев А.Н., Лыщиков А.Н., Насакин О.Е. ....	179
1-НИТРО- И 1-БРОМ-1-НИТРО-3,3,3-ТРИХЛОРПРОПЕНЫ В РЕАКЦИИ С 2,3-ДИМЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕНОМ	
Слободчикова Е.К., Анисимова Н.А., Берестовицкая В.М. ....	181
ВЛИЯНИЕ ФОНА НА РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ	
Смирнов А.К., Смирнова Л.Г., Аль Ансари С.В. ....	182
ОЗОНОЛИЗ ЦИКЛОМУСАЛЕНОНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ	
Смирнова И.Е., Биктимирова Л.Ф., О.Б. Казакова, Куковинец О.С. ....	183
ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МАГНИТВОСПРИИМЧИВЫХ СИСТЕМАХ	
Смирнова Л.Г., Аль Ансари С.В., Смирнов А.К. ....	184
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ 1,3-БЕНЗОДИОКСОЛЫ	

Стукань Е.В., Макаренко С.В., Берестовицкая В.М. ....	185
ФОТО-КОНТРОЛИРУЕМЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНОГО ТЕТРА(ВИОЛОГЕН)КАВИТАНДА	
Султанова Э.Д., Кудряшова Ю.Р., Захарова Л.Я., Зиганшина А.Ю., Коновалов А.И. ....	186
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОХИНОЛИНА, ИМЕЮЩИХ В СВОЕЙ СТРУКТУРЕ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ	
Сурикова О.В., Михайловский А.Г., Вахрин М.И. ....	187
СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОГРУППЫ 3,5-ДИНИТРО-2- ОКСИПИРИДИНА	
Сурова И.И., Атрощенко Ю.М. ....	189
ЦИАН- И ЭПОКСИСОДЕРЖАЩИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ МОНОМЕРЫ	
Тарвердев Ш.А., Байрамов Г.К., Мамедова Р.И., Насирова И.М., Ширинов П.М. ....	190
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА R-ФЕНИЛАЗОФТАЛОНИТРИЛОВ И ФТАЛОЦИАНИНОВ КОБАЛЬТА НА ИХ ОСНОВЕ	
Тихомирова Т.В., Грачева К.А., Шапошников Г.П. ....	192
СИНТЕЗ 1-(4-АМИНОСУЛЬФОНИЛФЕНИЛ)-5-АРИЛ-4-БЕНЗОИЛ-3- ГИДРОКСИ-3-ПИРРОЛИН-2-ОНОВ	
Ткаченко К.А., Бобровская О.В., Вахрин М.И., Гейн В.Л. ....	193
АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ТИТАНАТА БАРИЯ	
Торопов Л.И. ....	194
ПОЛУЧЕНИЕ ГОХА ИЗ ГИДРОКСИДНОГО ОСАДКА	
Тужилин А.С., Лайнер Ю.А., Сурова Л.М. ....	195
АДАМАНТИЛИРОВАНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНА	
Турмасова А.А., Коншин В.В. ....	196
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СЕЛЕНИДОВ МЕДИ, ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ	
Федорова Е.А., Туленин С.С., Маскаева Л.Н. ....	198
РАЦИОНАЛЬНЫЙ И ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 2-ОКСО-1,2- ДИГИДРОПИРИДИН-3,4-ДИКАРБОНИТРИЛОВ	
Федосеев С.В., Ершов О.В., Липин К.В. ....	200
СИНТЕЗ НОВЫХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АВАВАВ-ТИПА	
Филатов М.С., Никишина А.В. ....	201
ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО И АНИОННОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА $Va_4Ca_2Nb_2O_{11}$	
Филинкова Я.В., Анимца И.Е. ....	202
СИНТЕЗ N-(ХЛОР) ФЕНИЛАЛКИЛЛАКТАМОВ	
Хардина И.А., Алейникова Т.П. ....	204
БИОСТИМУЛЯТОР СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР	
Цыпленкова А.Ю., Ершов М.А., Кольцова О.В., Пыльчикова Ю.Ю., Емашова С.С., Скворцов В.Г. ....	206

МИКРОВОЛНОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В СИНТЕЗЕ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ Чаленко А.С., Исляйкин М.К., Ефимова С.В. ....	208
ПОЛИАДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНА (III) С ТИОЦИАНАТОХРОМАТНЫМИ (III) АНИОНАМИ Черкасова Е.В. ....	210
НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ «CLOUD POINT» ЭКСТРАКЦИИ ФЕНОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ МИЦЕЛЛЯРНЫМИ ФАЗАМИ НПВ Чернова Р.К., Козлова Л.М., Шестопалова Н.Б. ....	211
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЭПИХЛОРИДРИНА С САЛИЦИЛАЛЬБОКСИМОМ Шарифова С.К., Зейналов С.Б., Абдуллаева Ф.А. ....	213
СИНТЕЗ 1-(2-МЕТИЛ-4-ФЕНОКСИФЕНИЛ)-БУТАН-1,3-ДИОНА Шинкаренко Е.А., Калмыкова Г.В., Попов Ю.В., Корчагина Т.К. ....	214
РЕАКЦИИ МЕЖ- И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ В РЯДУ $\beta$ -АМИНОКЕТОНОВ Щекина М.П., Аниськов А.А., Клочкова И.Н. ....	216
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНДИАНТАРНОЙ КИСЛОТЫ С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И ВОЗМОЖНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЗАМЕДЛИТЕЛЯ ГИДРАТАЦИИ ИЗВЕСТКОВЫХ ВЯЖУЩИХ Яковлев А.А., Цветков А.В. ....	218
СИНТЕЗ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ Яковлев А.В., Яковлева Е.В., Забудьков С.Л., Финаснов А.И. ....	220
<b>СЕКЦИЯ 2. Экология, экологическая химия и химическая технология...</b>	<b>222</b>
МЕТИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНА НА ФЕРРИТАХ Агаев А.А., Мустафаева Н.А., Гараева И.Э. ....	223
СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ УРАНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ КАЗАХСТАНА Аймбетова И.О. ....	224
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СНЕГОВОГО ПОКРОВА НА УРОВЕНЬ pH ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ Алексеева Н.Н., Плотникова Т.А. ....	226
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ Алиева Ф.С., Алиева Р.А., Гаджиева С.Р. ....	228
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ Алиева Р.А., Нагиев Х.Д., Мамедова М.Ф., Чырагов Ф.М. ....	230
ИНДИКАТОРНЫЕ БУМАГИ ДЛЯ ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ Fe(III) Аникина И.С., Косырева И.В. ....	231
НОВЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ НЕФТЕСОБИРАЮЩИЕ И НЕФТЕДИСПЕРГИРУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ ИОННО-ЖИДКОСТНОГО СТРОЕНИЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ТОНКИХ НЕФТЯНЫХ ПЛЕНОК С ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ	

Ахмедова Г.А., Асадов З.Г., Багирова А.М., Мамедова Х.А., Амирова И.В. ...	232
СРАВНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СОСТАВА ПРИРОДНОГО И ГОРЕЛОГО ТОРФА	
Ахметьева Н.П., Михайлова А.В. ....	234
ПОЛУЧЕНИЕ БОЛЕЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПРОПИЛЕНХЛОРИГИДРИНА И ДИХЛОРИГИДРИНА ГЛИЦЕРИНА	
Ашуров Д.А., Мурадов М.М., Агаев А.А., Ашурова Н.Д. ....	236
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ КАТАМИН АБ – НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ВЫСАЛИВАТЕЛЬ – ВОДА	
Балеевских И.А., Корнеева М.В., Чухланцева Е.Ю. ....	237
СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УРАНА (VI)	
Бахманова Ф.Н., Магеррамов А.М., Гаджиева С.Р., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. ....	239
ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ И РАДИОНУКЛИДОВ В РЕКЕ КУРА	
Бекошвили Н.Р., Цинцадзе М.Г., Цотадзе Г.М., Джахуташвили Т.В., Тулашвили Э.В., Кекелидзе Н.П. ....	240
ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СТРОИТЕЛЬСТВА ВОЗДУШНЫХ ЛИНИЙ (220 кВ) в КРАСНОДАРСКОМ КРАЕ	
Белова Е.В., Губонина З.И. ....	242
СИНТЕЗ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ 1,3,5-ТРИФЕНИЛ-2-ПЕНТЕН-1,5-ДИОНА	
Борисова В.П., Меньшова М.А., Пчелинцева Н.В., Косырева И.В. ....	244
СПОСОБНОСТЬ МАЛОЙ РЕКИ КУКШУМ К САМООЧИЩЕНИЮ В УСЛОВИЯХ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ	
Васильева Л.В., Константинова Т.Г., Мухортова Л.И. ....	245
УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ НАРУЖНЫХ ТЕПЛООБМЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ	
Воротнева С.Б., Голованчиков А.Б., Дулькина Н.А. ....	247
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ	
Глязнецова Ю.С., Зуева И.Н., Чалая О.Н., Лифшиц С.Х., Карелина О.С. ....	249
НОВЫЙ МЕТОД МОНИТОРИНГА СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА В ВОДЕ ХОЗЯЙСТВЕННО-ПИТЬЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ	
Горюнова А.Г., Бабкина С.С., Росин И.В. ....	251
ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОПАСНОСТЬ ОТРАБОТАННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА (ОЯТ) АЭС	
Губонина З.И., Мельников Д.С. ....	253
НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ДИОКСИНОПОДОБНЫХ ЭКОТОКСИКАНТОВ	
Гумерова Г.И., Гоголь Э.В., Ханнанова А.Р. ....	255
ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТНОГО МЫЛА	
Демьянцева Е.Ю., Смирнова О.В., Анферова М.С. ....	257
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ ВЫДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА	
Демьянцева Е.Ю., Смирнова О.В., Михайлов Д.В. ....	258

ВЛИЯНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ОБРАБОТКИ И ПАВ НА ОСТАТОЧНУЮ СМОЛИСТОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ Демьянцева Е.Ю., Смирнова О.В., Солодуха Н.В., Сопнева Л.А., Копнина Р.А. ....	259
РЕКОНСТРУКЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГУП «БОС» г. НОВОЧЕБОКСАРСКА Егорова К.Г., Липин К.В. ....	260
ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЕ СЕРНОКИСЛОТНЫХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕЗЕРВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ Жаринов И.В., Борисенко А.С. ....	262
ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ОГОРОДНЫХ РАСТЕНИЯХ Зайцева М.В., Сотников Б.А., Карташов Г.В., Воржев В.Ф. ....	263
НОВАЯ ЭКОКРИМИНАЛИСТИЧЕСКАЯ И ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНАЯ МЕТОДИКА ИДЕНТИФИКАЦИИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ Ивахнюк С.Г. ....	265
ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОГИПСА В КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТИ Игленкова М.Г., Родина А.А., Решетов В.А. ....	266
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКОТОКСИНОВ В КОРМАХ И ЗЕРНЕ ПРИ СОВМЕСТНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДА QUENERS И ДИСПЕРСИОННОЙ ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ Карасева Н.М. ....	268
ПЕНОПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГРУНТОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОТ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ Кахраманов Н.Т., Гаджиева Р.Ш. ....	270
РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ КОМПЛЕКСНОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ВОДНОЙ СРЕДЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОВРЕМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ Кекелидзе Н. П., Джахуташвили Т. В., Тулашвили Е. В., Элизбарашвили М. Э., Кекелидзе Д. Г., Мцариашвили Л. А., Цотадзе Г. М., Чхаидзе М. А., Квирквелия Б.В. ....	272
ОЧИСТКА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ Ким П.П., Пастухова Г.В., Перетрутов А.А., Комаров В.А. ....	274
ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ МЕДИ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ Кондратьева Е.С., Губин А.Ф., Колесников В.А. ....	275
ФТОРИДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНОВОГО ПОРОШКА Коровянский А.В., Сачков В.И., Жиганов А.Н. ....	276
НАУКА И ОБРАЗОВАНИЕ КАК ТРАНСФЕР ТЕХНОЛОГИЙ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ Короткий В.П., Рыжов В.А., Роцин В.И., Богданович Н.И., Прытков Ю.Н., Рыжова Е.С. ....	277
КОМБИНИРОВАННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННОГО ГРУНТА ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ Кремлева Н.В., Гафиятов Р.Р. ....	279

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ КОНТРОЛЯ ОЧИСТКИ ГРУНТА ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ	
Кремлева Н.В., Гафийтов Р.Р. ....	281
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ИОНОВ СВИНЦА НА ПРОЦЕСС ПРОРАСТАНИЯ СЕМЯН РАСТЕНИЙ	
Кулаков А.А., Кремлева Н.В., Нуриев М.И. ....	283
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ИОНОВ КАДМИЯ И НИКЕЛЯ НА ПРОРАСТАНИЕ СЕМЯН	
Кулаков А.А., Кремлева Н.В., Парфенова Д.В. ....	285
КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И МИКРООРГАНИЗМЫ	
Магомедов А.Г., Османов Х.А. ....	287
ЩЕЛОЧНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА, НЕ СОДЕРЖАЩИЕ РТУТИ	
Мамонтова Ю.Е., Стекольников Ю.А., Андросова О.Г. ....	289
НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЛОДОРОДИЯ ПОЧВЫ	
Матвеева Т.М. ....	290
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ДЛЯ ПИТЬЕВОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ В ЧУВАШСКОЙ РЕСПУБЛИКИ	
Мухортова Л.И., Тайкина А.Ю. ....	291
НОВЫЙ ВАРИАНТ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИЯ В ВУЛКАНОГЕННЫХ ПОРОДАХ	
Нагиев Х.Д., Гюллярли Г.Г., Алиева Т.И., Кулиева Ф.В. ....	293
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ	
Назаренко Д.И., Афанасьева А.А., Швецова-Шиловская Т.Н., Громова Т.В., Петрунин В.А., Викентьева М.А. ....	295
СОРБЦИЯ ИОНОВ $Cu(II)$ НА ОПОКЕ, ТРЕПЕЛЕ И ДИАТОМИТЕ	
Остапчук Д.А., Косырева И.В. ....	297
ДЕНИТРАЦИЯ ОТРАБОТАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ СУЛЬФАТОМ АММОНИЯ	
Пастухова Г.В., Ким П.П., Перетрутов А.А., Комаров В.А. ....	298
СЕРНОКИСЛОТНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА	
Перехода С.П., Лайнер Ю.А. ....	299
ПЕРИОД ПОЛУВЫВЕДЕНИЯ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ АРСЕНИТОМ НАТРИЯ ИЗ ПОЧВЫ	
Петров В.Г., Шумилова М.А., Набокова О.С. ....	301
О ПОДВИЖНОСТИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ХРОМОМ В ПОЧВЕ	
Петров В.Г., Шумилова М.А., Харалдина Е.А., Сергеев А.А., Эсенкулова С.В. ....	303
ПЕРЕРАБОТКА БЫТОВЫХ И СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ОТХОДОВ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ БИОТОПЛИВА	
Пикула Л.Ф., Крюк Т.В., Дмитрук А.Ф. ....	305
ТЕКСТУРА ПОВЕРХНОСТИ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ АДСОРБЦИЯ НА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	

Плехова Е.Л., Лесяшина Ю.О., Дмитрук А.Ф.....	307
ЭКОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФЛОРЫ КУРСКОЙ ОБЛАСТИ	
Прокошева Л.И., Трембаля Я.С.....	309
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ И ГИДРОКСОКАРБОНАТОВ МЕДИ, ЖЕЛЕЗА, ЦИНКА И НИКЕЛЯ ПРИ ОБРАБОТКЕ ИХ СЕРНОКИСЛЫМИ РАСТВОРАМИ	
Рашевская И.В. ....	311
ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ИХ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ В ОТНОШЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЛУТАНТОВ И ПАТОГЕННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ	
Савин А.В., Бондырев М.Л. ....	313
РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ МИНЕРАЛСОДЕРЖАЩИМИ ПРОМЫШЛЕННЫМИ ОТХОДАМИ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ	
Сакманлы С.А., Гулиев Р.Дж. ....	314
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С 1,3-БИС[(2-ПИРИДИЛ) МЕТИЛЕНАМИНО]ГУАНИДИНОМ В РАСТВОРЕ	
Салов Д.И., Коншна Дж.Н., Коншин В.В., Медведев М.А. ....	316
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА	
Семенова И.В., Зыбина Н.Ю., Мутылина Д.В., Иванова Е.И. ....	318
АДСОРБЦИЯ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ И ТВИНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ПАРАФИНЕ	
Стрельцова Е.А., Гросул А.А. ....	319
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ТЕХНОЛОГИИ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ФЕНОЛА	
Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш., Махатова А.И. ....	321
ПРОБЛЕМА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД СТОЧНЫМИ ВОДАМИ ЙОШКАР-ОЛИНСКОЙ ТЭЦ-2	
Филиппова С.С., Куликов В.Ю., Репняков В.И., Киреев И.Г. ....	323
СОРБЦИЯ ПОЧВОЙ ИОНОВ МЕДИ	
Харалдина Е.А., Шумилова М.А., Петров В.Г., Лопатина М.В. ....	325
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В УСОВЕРШЕНСТВОВАНИИ СХЕМ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	
Цымбалюк Н. И., Лупашку Ф.Г.....	327
УТИЛИЗАЦИЯ ИРРИТАНТОВ 2-ХЛОР-1-ФЕНИЛЭТАНОНА-1 И 2-ХЛОРБЕНИЛИДЕНМАЛОНОНИТРИЛА	
Шевердов В.П., Ростилова Е.А., Насакин О.Е. ....	329
ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ЗОЛОТОХОДОВ УГОЛЬНОЙ ТЭС	
Шевердяев О.Н., Гвоздев В.М., Приб А.С. ....	330
СНЕЖНЫЙ ПОКРОВ КАК ЕСТЕСТВЕННЫЙ ИНДИКАТОР ЗАГРЯЗНЕНИЯ ГОРОДСКОЙ СРЕДЫ НА ПРИМЕРЕ г. ИЖЕВСКА	
Шумилова М.А., Садиуллина О.В. ....	331

---

*Научное издание*

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ  
И ОБРАЗОВАНИЯ**

**В двух томах**

**ТОМ I**

**Сборник материалов Всероссийской конференции  
с международным участием, посвящённой  
75-летию со дня рождения В.В. Кормачева**

Материалы публикуются в авторской редакции

Компьютерная верста и правка *М.Ю. Беликова*

Подписано в печать 16.04.2012. Формат 60×84/16.  
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Times.  
Усл. печ. л. 20,34. Уч.-изд. л. 11,83. Тираж 200 экз. Заказ № 210

Издательство Чувашского госуниверситета  
Типография университета  
428015 Чебоксары, Московский просп., 15